

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta materiálově – technologická
Katedra materiálového inženýrství

Optimalizace mikrostruktury permanentního magnetu na bázi Nd-Fe-B s nízkým obsahem
KVZ aplikací sloučeniny $Tb_3Co_{0,6}Cu_{0,4}H_x$

Optimizing the microstructure of low-REM Nd-Fe-B sintered magnet using
 $Tb_3Co_{0,6}Cu_{0,4}H_x$ addition

Diplomová práce

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Slavka Čubánová**
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství
Studijní obor: 3911T036 Progresivní technické materiály
Téma: **Optimalizace mikrostruktury permanentního magnetu na bázi Nd-Fe-B s
nízkým obsahem KVZ aplikací sloučeniny Tb₃Co_{0.6}Cu_{0.4}Hx
Optimizing the microstructure of low-REM Nd-Fe-B sintered magnet
using Tb₃Co_{0.6}Cu_{0.4}Hx addition**

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše zadané problematiky – slinované permanentní magnety na bázi Nd-Fe-B, magnetické charakteristiky, optimalizace mikrostruktury, mechanismy zvýšení koercivity (grain boundary diffusion, grain boundary restructuring).

Experimentální část:

2. Strukturní charakteristiky a fázové složení slinovaného permanentního magnetu na bázi Nd(R)-Fe-B, připraveného z práškové směsi obsahující hydrogenovanou sloučeninu.
3. Strukturní analýza legující sloučeniny Tb₃Co_{0.6}Cu_{0.4}.
4. Studium rozložení prvků v zrnech a v intergranulárních fázích.
5. Magnetické vlastnosti permanentních magnetů na bázi Nd(R)-Fe-B.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. COEY, J.M.D. Rare-earth Iron Permanent Magnets (Monographs on the Physics and Chemistry of Materials). 1996, Clarendon Press, pp. 542. ISBN: 0198517920.
2. COEY, J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials. 2010, Cambridge University Press, pp. 628. ISBN: 0521816149.
3. ScienceDirect

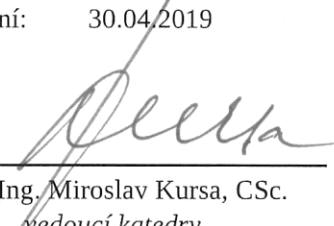
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Kateřina Skotnicová, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2018

Datum odevzdání: 30.04.2019




prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc.
vedoucí katedry


prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání DP | 7. Obsah DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Textová část DP |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP | 10. Přílohy |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP.

ad 5) V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 9) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.
- ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta materiálově - technologická
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia Fakulty materiálově – technologické, Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 12. 11. 2018


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty materiálově- technologické
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 6.5. 2019

.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Ráda bych poděkovala doc. Ing. Kateřině Skotnicové, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, vstřícnost, trpělivost a zejména za čas, který věnovala této práci.

Tato bakalářská práce byla vypracována v rámci řešení projektů studentské grantové soutěže SP2019/128 "Příprava a optimalizace vlastností slitin pro automobilové, elektrotechnické a biomedicinské aplikace a možnosti jejich recyklace" a SP2019/43 "Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství".

K řešení diplomové práce byla využita výzkumná infrastruktura útvaru 606 – Regionální materiálově technologické výzkumné centrum.

Abstrakt

Optimalizace mikrostruktury permanentních magnetů na bázi Nd-Fe-B, připravených za použití metody strip casting, byla provedena s cílem zvýšení jejich koercivity H_c . Matriční slitina s chemickým složením (hm.%) 24,0 % Nd, 6,5 % Pr, 0,5 % Dy, 1,0 % B, 0,2 Al % byla připravena vakuovým indukčním tavením s navazujícím odléváním na vodou chlazené rotující kolo. Získaný prášek o průměrné velikosti $3\mu\text{m}$ byl smíchán s 2 hm. % hydrogenované slitiny $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ pro zlepšení slinovacího procesu s kapalnou fází a zvýšení koercivity v důsledku vytvoření kontinuálních hranic zrn. Ke studiu mikrostruktury, chemického a fázového složení a distribuce legujících prvků byl použit skenovací elektronový mikroskop s vysokým rozlišením, vybaveným energiově disperzním spektrometrem. Z výsledků vyplývá, že sycení slitiny vodíkem mělo za následek tvorbu hydridů terbia TbH_2 a TbH_3 , a malého množství sloučeniny $\text{Tb}_3(\text{CoCu})$. Tenká folie byla připravena s využitím vysokorozlišovacího skenovacího elektronového mikroskopu se systémem fokusovaného iontového svazku. Pro analýzu magnetických vlastností v rozmezí teplot 20 až 150 °C byl použit vibrační vzorkovací magnetometr. Vzhledem k vysokým magnetickým charakteristikám byly použity vzorky o rozměrech 1x1x1 mm. Pro zobrazení obrazců magnetických domén na povrchu magnetických materiálů pomocí magneto-optické Kerrovy mikroskopie byl použit speciálně konstruovaný mikroskop Zeiss. Magnetické domény, pozorované na povrchu vzorku, vykazovaly typickou tzv. hvězdčovitou strukturu. Tvar domén se však liší na různých místech povrchu, což naznačuje nehomogenní lokální magnetické vlastnosti magnetu.

Klíčová slova: Permanentní magnety Nd-Fe-B, strip casting, mikrostruktura, tepelné zpracování, magnetické vlastnosti, koercitivní síla, magnetické domény.

Abstract

Optimization of the microstructure of Nd-Fe-B-based permanent magnets prepared using strip casting was performed to increase their coercivity H_c . Matrix alloy with chemical composition (wt.%) 24.0% Nd, 6.5% Pr, 0.5% Dy, 1.0% B, 0.2 Al% was prepared by vacuum induction melting with subsequent casting on water cooled spinning wheel. The obtained powder of average size $3\mu\text{m}$ was mixed with 2 wt. % hydrogenated $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ alloy to improve the liquid phase sintering process and increase coercivity due to the formation of continuous grain boundaries. A high resolution scanning electron microscope equipped with an energy dispersive spectrometer was used to study the microstructure, chemical and phase composition and distribution of alloying elements. From the results it can be seen that the hydrogenation of the alloy resulted in the formation of terbium hydrides TbH_2 and TbH_3 , and a small amount of $\text{Tb}_3(\text{CoCu})$. A thin film was prepared using a high resolution scanning electron microscope with a focused ion beam system. A vibration sampling magnetometer was used to analyze the magnetic properties at 20 to 150 ° C. Due to the high magnetic characteristics, samples of 1x1x1 mm were used. A specially designed Zeiss microscope was used to visualize magnetic domain patterns on the surface of magnetic materials using magneto-optical Kerr microscopy. Fine star-like domains are typical surface domains that are detected in perpendicular anisotropy systems. However, the shape of the domains varies at different locations on the surface, suggesting inhomogeneous local magnetic properties of the magnet.

Keywords: Permanent magnets Nd-Fe-B, strip casting, microstructure, heat treatment, magnetic properties, coercive force, magnetic domains.

Obsah

1. ÚVOD.....	1
2. MAGNETICKÉ MATERIÁLY	3
2.1 Rozdělení magnetických materiálů	3
2.2 Magnetizace	4
3. ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ VELIČINY, POPISUJÍCÍ MAGNETICKÉ POLE	5
3.1 Intenzita magnetického pole H	5
3.2 Magnetický tok ϕ	6
3.3 Magnetická indukce B	6
3.4 Permeabilita μ	6
3.5 Curieova teplota T_c	7
4. MAGNETICKÉ MATERIÁLY A JEJICH CHARAKTERISTIKA	7
4.1 Křivka prvotní magnetizace (panenská křivka)	7
4.2 Hysterezní křivka	8
5. PERMANENTNÍ MAGNETY NA BÁZI Nd(RE)-Fe-B	10
5.1 Struktura magnetů Nd-Fe-B	11
6. VÝROBA NEODYMOVÝCH MAGNETŮ	15
6.1 Vakuové indukční tavení	15
6.2 Vakuové indukční tavení se strip castingem (SC)	16
6.3 Příprava práškové směsi	16
6.4 Lisování	18
6.5 Slinování	19
6.6 Opracování	20
7. VLASTNOSTI NEODYMOVÝCH MAGNETŮ	20
7.1 Korozní odolnost magnetů Nd-Fe-B	21
7.2 Metody zvyšování magnetických vlastností	23
8. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
8.1 Příprava materiálu na bázi Nd-Fe-B	26
8.2 Použité metody analýzy	27
8.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením	27
8.2.2 Transmisní elektronová mikroskopie	29
8.2.3 Diferenční termická analýza	29
8.2.4 Metoda fúze inertního plynu	30

8.2.5 Vibrační vzorkovací magnetometr	30
8.2.6 Magnetooptická Kerrova mikroskopie	31
8.2.7 Rtg. prášková difrakční analýza (XRPD)	31
8.3 Mikrostrukturní analýza přísady $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$	31
8.4 Mikrostrukturní analýza magnetu Nd-Fe-B + 2 hm.% $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$	34
8.5 Magnetické charakteristiky magnetu Nd-Fe-B + 2 hm.% $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$	41
9. Závěr	44

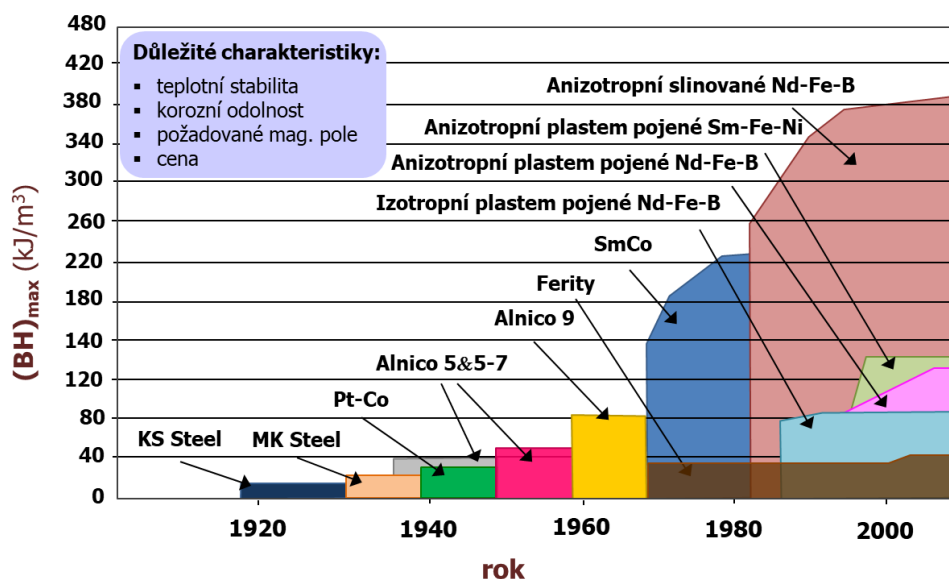
SEZNAM POUŽITÝCH ZNAČEK

H	Intenzita magnetického pole	$A \cdot m^{-1}$
B	Magnetická indukce	T
μ	Permeabilita	$H \cdot m^{-1}$
F_m	Magnetomotorické napětí	A
ϕ	Magnetický tok	Wb, Vs
S	Plocha	m^2
H_c	Koercivita	$A \cdot m^{-1}$
$(BH)_{max}$	Maximální energetický součin	$J \cdot m^{-3}$
B_r	Remanence	T
T_c	Courierova teplota	$^{\circ}C$

1. ÚVOD

Historie magnetů se začíná už ve starém Řecku. Již tehdy lidé znali tzv. magnetický kámen, který měl pro ně nadpřirozené magnetické síly, byli jimi doslova fascinováni. Schopnosti magnetického pole byly připisovány nadpřirozeným silám a bytostem. Proto je využívali šamani k léčení lidí a k magickým rituálům. Kolem 12. století se začalo šířit povědomí o kompasech, které dokázaly ukazovat cestu lodím na moři či karavanám v poušti. Začala se psát historie magnetu a jeho použití, která doposud ještě není dopsána. Výzkum magnetů a jejich použití je dnes velmi aktuální.

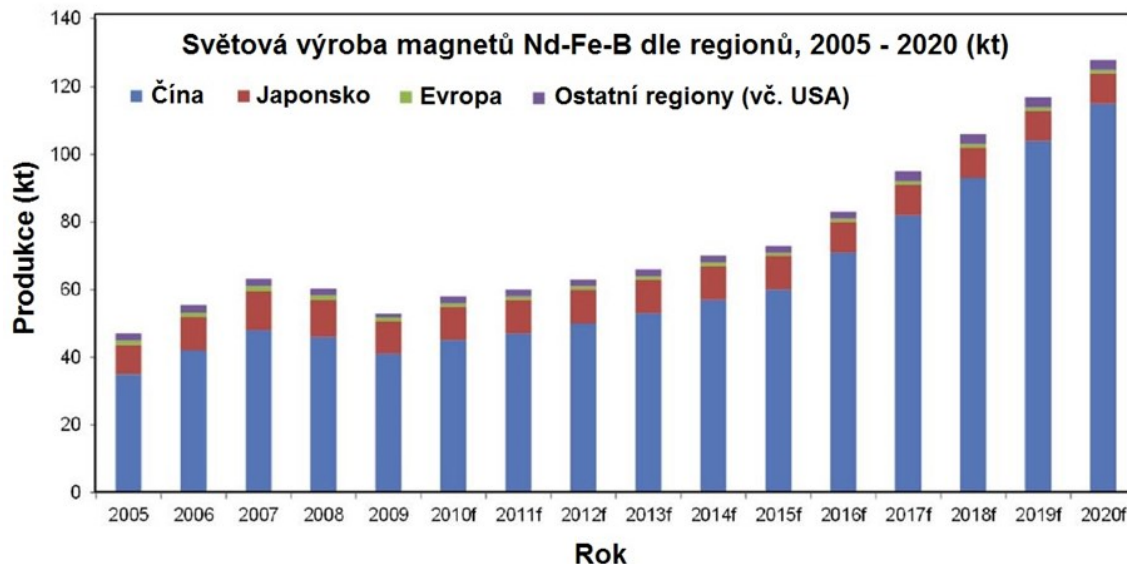
Magnety jsou nezbytnou součástí mnohých přístrojů, které používáme. Dokážeme popsat magnetické pole pomocí fyzikálních veličin a v neposlední řadě umíme magnety i vyrábět. V průběhu let se začaly používat a vyrábět čím dál silnější magnety. Vývoj magnetů a porovnání jejich maximálního energetického součinu je na **obr. 1**.



Obr. 1 Porovnání maximálního energetického součinu $(BH)_{\max}$ a vývoj magnetů během 20. století [1].

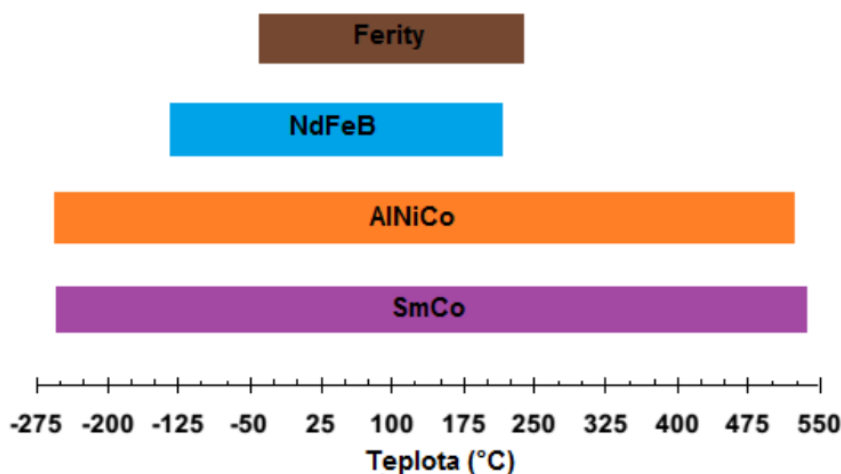
Magnety typu Nd-Fe-B jsou v současnosti nejnovější a nejsilnější magnety, které známe. Přestože byly patentovány poměrně nedávno, v roce 1983, nedokážeme si dnes bez nich mnohá zařízení ani představit. Jejich vývoj šel rychle dopředu. Jejich výroba se v průběhu posledních let neustále zvyšuje, což souvisí s velkou poptávkou po těchto materiálech – viz **obr. 2**. Zatímco v roce 1983 byla vyrobená pouhá jedna tuna těchto

magnetů, již v roce 2005 jde o téměř 40 000 tun. Předpokládá se, že v letech 2019-2020 bude vyrobeno 170 000 tun tohoto materiálu. Tento nárůst souvisí se zvýšenou spotřebou těchto magnetů v důsledku rozvoje nových progresivních technologií.



Obr 2. Podíly výroby Nd-Fe-B v jednotlivých zemích a letech [2].

Neodymové magnety mají výborné magnetické vlastnosti, ale i určité omezení. To spočívá zejména v jejich náchylnosti ke korozi. Tento zásadní nedostatek je nejčastěji řešen vhodnou úpravou a to nanášením povlaků, např. Zn, Ni, Cu epoxidovým povlakem nebo jejich kombinací. To však zvyšuje cenu výroby magnetů. Použití neodymových magnetů je také omezeno pracovní teplotou. Z **obr. 3** je jasně vidět, že rozsah teplotní použitelnosti magnetů typu Nd-Fe-B je daleko menší než rozsah ostatních druhů magnetů.



Obr. 3 Pracovní teploty různých typů permanentních magnetů [3].

Výzkum a vývoj vysoce energetických permanentních magnetů Nd-Fe-B má velký vliv na miniaturizaci a zvýšení účinnosti širokého spektra přístrojů, které poskytují zcela nové řešení v různých technologických oblastech. Možnost zvýšení remanence pomocí intergranulární výměny nebo změny textury, zlepšení odolnosti proti korozi, zvýšení rozsahu pracovních teplot a snížení obsahu vzácných zemin to jsou základní témata k řešení.

Tato práce se zabývá optimalizací mikrostruktury permanentních magnetů. V teoretické části se bude zabývat základními charakteristikami magnetických materiálů a zejména přípravou a vlastnostmi slinovaných anizotropních magnetů na bázi Nd-Fe-B. Bude diskutován vliv legujících prvků na vlastnosti těchto materiálů.

2. MAGNETICKÉ MATERIÁLY

Magnetický materiál je materiál, který kolem sebe vytváří magnetické pole. Mohou mít formu permanentního magnetu nebo elektromagnetu. Permanentní magnety nepotřebují k vytváření magnetického pole vnější zdroj proudu. Elektromagnety potřebují k vytvoření magnetického pole elektrický proud, intenzita magnetického pole je v tomto případě přímo závislá na velikosti proudu. Díky magnetickému poli mají magnetické materiály svou specifickou schopnost přitahovat tělesa, jsou tvořena látkami, které mají feromagnetické vlastnosti [4].

2.1 Rozdělení magnetických materiálů

Magnetické materiály dělíme do tří základních skupin podle uspořádání a velikosti spinových magnetických momentů, působících proti směru magnetického pole. Uspořádání magnetických momentů jednotlivých druhů materiálu je zobrazeno na **obr. 4**. Dalším hlediskem rozdělení je odlišnost magnetických vlastností prostředí, které jsou vyjádřeny relativní permeabilitou prostředí. Dělíme je na [4]:

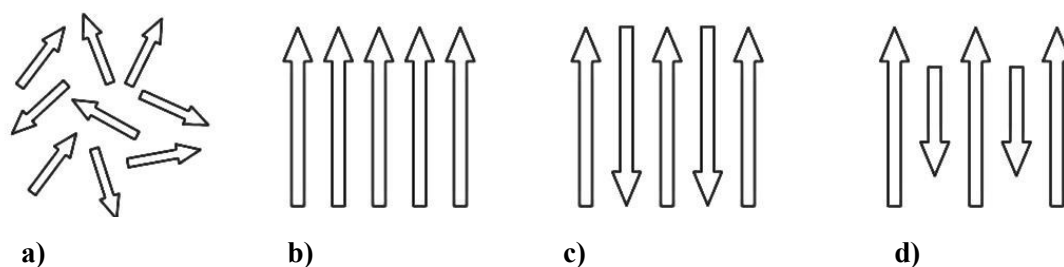
- a) **Diamagnetické materiály** – relativní permeabilita prostředí je o něco menší než 1, díky tomu je magnetické pole tímto prostředím zeslabeno. Patří sem inertní plyny, voda, kuchyňská sůl, rtuť, zinek, olovo, stříbro atd.
- b) **Paramagnetické materiály** – relativní permeabilita je o něco větší než 1, což se

projeví slabým zmagnetováním. Patří sem plynný kyslík, hliník, platina, paládium, vanad, kovy vzácných zemin atd.

- c) **Feromagnetické materiály** – relativní permeabilita je mnohem větší než jedna. Mezi jednotlivými sousedícími atomy těchto látek, působí síly, které způsobují uspořádání magnetických momentů do stejných směrů a vytvoří tzv. domény. Pokud jsou feromagnetické látky zahřáty na tzv. Curieovu teplotu, změni se na paramagnetické. Patří zde železo, kobalt, nikl a jejich slitiny.

Zvláštními druhy feromagnetických materiálů jsou [4]:

- **Antiferomagnetické materiály** – atomy mají stejně velké a opačně orientované magnetické momenty. Příkladem je chrom a mangan
- **Feromagnetické látky** – jednotlivé atomy mají nesteréjně velké a opačně orientované magnetické momenty. Příkladem je ferit, vyráběný práškovou technologií z oxidu železa a sloučenin jiných kovů. Mají velkou hodnotu poměrné permeability a mnohem větší měrný elektrický odpor než látky feromagnetické.

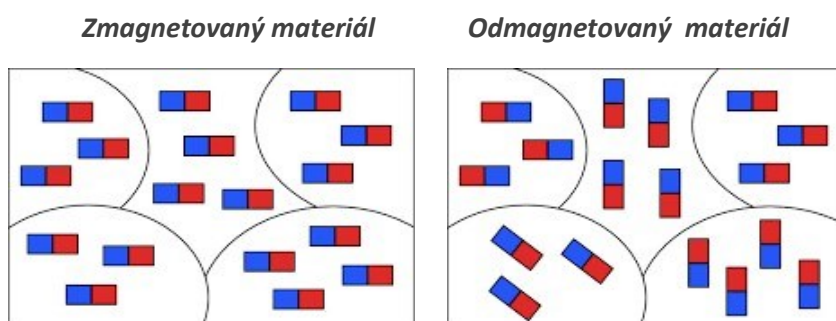


Obr. 4 Uspořádání magnetických momentů jednotlivých materiálů [5]: a) paramagnetické materiály, b) feromagnetické materiály, c) antiferomagnetické materiály, d) ferimagnetické materiály.

2.2 Magnetizace

Jde o jev, kdy se těleso z feromagnetické látky zmagnetizuje v magnetickém poli – stane se samo magnetem. Elektrony, které jsou nosičem elektrického náboje, vytvářejí při svém pohybu uvnitř atomů elementární magnetický moment. Pokud jsou tyto elementární magnetické momenty jednotlivých atomů orientovány zcela nahodile, navzájem se vykompenzují a daná látka není zdrojem magnetického pole. Čím víc elementárních magnetických momentů je orientováno stejným směrem, tím víc je daná látka magnetická.

Zmagnetizováním materiálů, které jsou za normálních podmínek nemagnetické, lze vysvětlit ovlivněním pohybu elektronů silovým působením vnějšího magnetického pole. Tím se změní orientace elementárních magnetických momentů (**obr. 5**) a materiál je zmagnetizován, tzn., že v tělese vzniká severní a jižní magnetický pól. Pokud přestane vnější magnetické pole působit, vrátí se elektrony do svého původního pohybu a daný materiál přestane být magnetický. Pohyb elektronů se však nemusí vrátit do původního stavu ani po odstranění vnějšího působení, pak materiál zůstane více či méně magnetický. O tom, zda magnetické pole předmětu vymizí i po vyjmutí z magnetického pole, rozhoduje typ materiálu. Pokud je materiál magneticky měkký – magnetické pole vymizí, pokud jde o magneticky tvrdý materiál – pole zůstává zachováno a stává se trvalým magnetem [4].



Obr. 5 Zmagnetizovaný a nezmagnetizovaný materiál [6].

Proces, při kterém těleso ztrácí své magnetické vlastnosti – jednotlivé magnetické momenty jsou orientovány nahodile – se nazývá demagnetizace neboli odmagnetizování. Můžeme toho dosáhnout působením vnějšího magnetického pole opačného směru ke směru polarizace, nebo zahřátím materiálu nad určitou teplotu.

3. ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ VELIČINY, POPISUJÍCÍ MAGNETICKÉ POLE

3.1 Intenzita magnetického pole H

Jde o vektorovou veličinu, která je vyjádřením míry silových účinků magnetického pole. Intenzita magnetického pole se s rostoucí vzdáleností od vodiče zmenšuje a je nezávislá na okolním prostředí, připadá vždy na určité místo. Fyzikální jednotkou intenzity magnetického pole je 1 ampér na metr ($A \cdot m^{-1}$). Vyjadřuje se vztahy (1, 2) [4]:

$$H = \frac{B}{\mu} \quad (1)$$

B – magnetická indukce (T)

μ – permeabilita ($\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$)

$$H = \frac{F_m}{l} \quad (2)$$

F_m – magnetomotorické napětí (A)

l – délka indukční čáry (m).

3.2 Magnetický tok ϕ

Jde o skalární veličinu, která udává počet indukčních čar v magnetickém poli procházející danou plochou, kolmou na směr orientace siločar. Jednotkou je 1 Weber (Wb), případně 1 voltsekunda (Vs). Základním vztahem je (3) [4]:

$$\phi = B \cdot S \quad (3)$$

B – magnetická indukce (T)

S – plocha (m^2)

3.3 Magnetická indukce B

Jde o vektorovou veličinu, která je daná počtem magnetických siločar na jednotku plochy S , kolmou na směr magnetických indukčních čar, tj. hustotu indukčních čar daného magnetického pole. V každém místě magnetického pole má vždy určitou velikost, orientaci a směr. Fyzikální jednotkou magnetické indukce je 1 Tesla (T). Magnetická indukce je daná rovnicí (4) [4]:

$$B = \mu \cdot H \quad (4)$$

3.4 Permeabilita μ

Permeabilita neboli propustnost prostředí je skalární fyzikální veličina, vyjadřující magnetickou polarizovatelnost prostředí, ve kterém je magnetické pole vytvářeno. Fyzikální jednotkou permeability je 1 Henry na metr ($\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$). Vypočítá se ze vztahu (5) [4]:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (5)$$

Materiál, jehož permeabilita je vysoká, je přitahován k magnetu velkou silou. Vysokou permeabilitu má například železo a ocel. Naopak voda má permeabilitu tak malou, že ji magnetické pole mírně odpuzuje.

3.5 Curieova teplota T_c

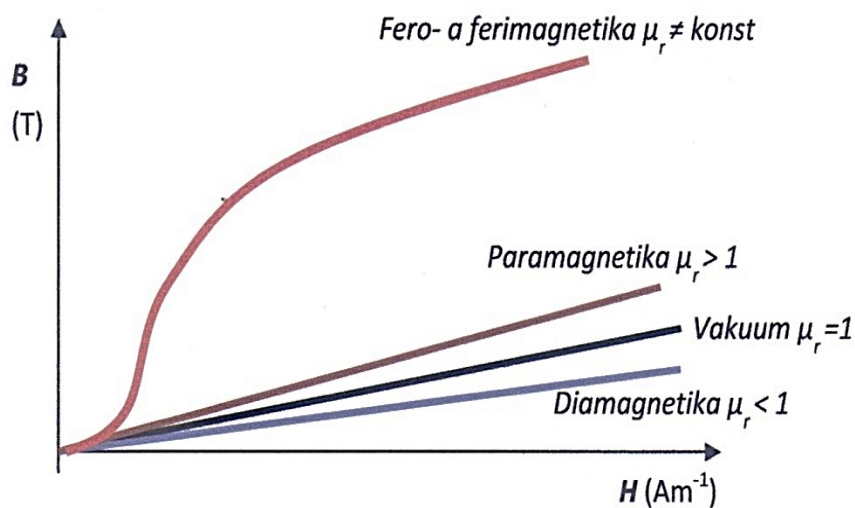
Jde o teplotu, při které zaniká feromagnetický stav. Po překročení Curieho teploty T_c , je tepelný pohyb tak intenzivní, že se vzniklé magnetické domény rozpadají zpět na náhodně orientované magnetické momenty jednotlivých atomů. Jednotkou je stupeň Celsia [4].

4. MAGNETICKÉ MATERIÁLY A JEJICH CHARAKTERISTIKA

V praxi se nejčastěji používají feromagnetické materiály. Při hodnocení těchto materiálů sledujeme zejména vzájemnou závislost jejich fyzikálních vlastností (permeability, intenzity magnetického pole, magnetické indukce). K porovnání těchto vlastností se nejčastěji používají grafické metody, a to nejčastěji křivku prvotní magnetizace a hysterezní křivku [4].

4.1 Křivka prvotní magnetizace (panenská křivka)

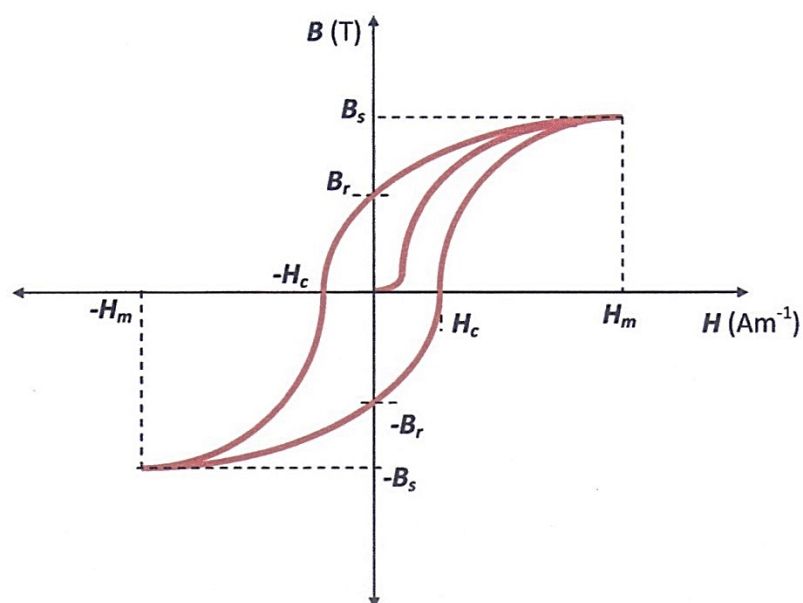
Jde o grafické vyjádření závislosti velikosti magnetické indukce (B) na velikosti intenzity magnetického pole (H) u feromagnetického materiálu, který ještě nebyl zmagnetizován. U paramagnetických a diamagnetických látek jde o závislost lineární. Kdežto u feromagnetických látek je tato závislost nelineární. Průběh těchto křivek je zobrazen na **obr. 6** [6].



Obr. 6 Magnetické charakteristiky různých skupin látek [7].

4.2 Hysterezní křivka

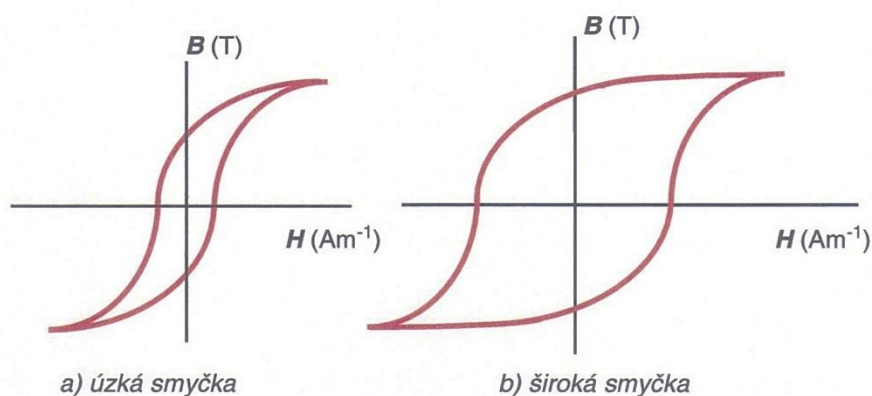
Vyjadřuje stejnou závislost jako křivka prvotní magnetizace, tedy magnetické indukce (B) a intenzity magnetického pole (H), při opakované a protisměrné magnetizaci feromagnetického materiálu. Vytváří tzv. uzavřenou smyčku (hysterezní), nevrací se k nule po stejné křivce – viz **obr. 7** [7].



Obr. 7 Hysterezní smyčka magnetického materiálu s označením charakteristických hodnot [7].

Při nulové hodnotě intenzity magnetického pole nazýváme magnetickou indukci indukci remanentní (B_r), neboli zbytkovou. Intenzita magnetického pole, potřebná k odstranění B_r , se označuje jako koercitivní síla H_c [4].

Tvar hysterezní křivky ovlivňuje chemické složení, uspořádání krystalické mřížky i způsob zpracování magnetického materiálu. Proto lze magnetický materiál podle této křivky rozdělit na magneticky tvrdý a magneticky měkký, zobrazeno na **obr. 8** [4,7].



Obr. 8 Magneticky měkké (a) a magneticky tvrdé (b) materiály [7].

Celková plocha hysterezní smyčky je úměrná práci potřebné na přemagnetizování feromagnetického materiálu neboli hysterezním ztrátám. Hysterezní ztráty vznikají cyklickým magnetizováním materiálu a jsou způsobeny pochody při změnách doménové struktury v magnetickém poli a jsou přímo úměrné stupni deformace krystalické mřížky daného feromagnetu [4,7].

Magneticky měkké materiály – materiály s úzkou hysterezní smyčkou (**obr. 4a**), malou koercitivní silou a vysokou permeabilitou. Z toho důvodu se dají snadno zmagnetovat a odmagnetovat. Mezi magneticky měkké materiály patří například čisté železo, slitiny železa a niklu, niklu a kobaltu, měkké oceli atd. [4].

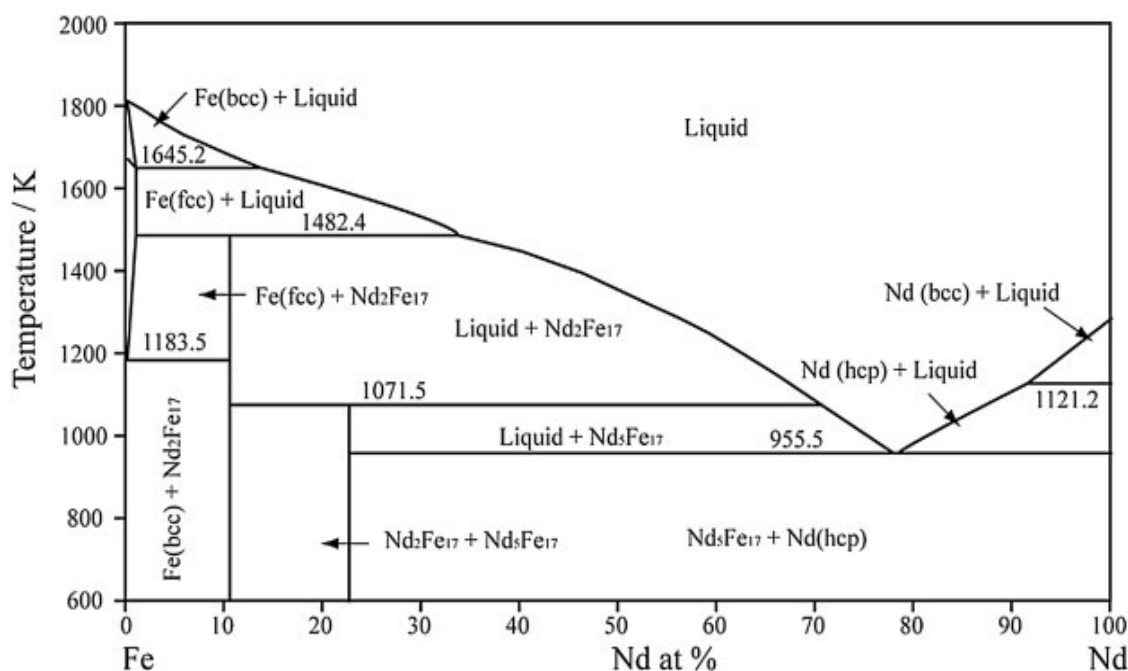
Magneticky tvrdé materiály – materiály s širokou hysterezní smyčkou (**obr. 4b**), velkou koercitivní silou a nízkou permeabilitou. Pokud se dostanou mimo magnetické pole, jeho magnetické vlastnosti zůstanou zachovány. Jde o materiály, z kterých se vyrábí permanentní materiály. Patří sem zejména slitiny typu AlNiCo a materiály na bázi vzácných zemin typu Sm-Co a Nd(RE)-Fe-B [4].

5. PERMANENTNÍ MAGNETY NA BÁZI Nd(RE)-Fe-B

Neodym je kov, který je feromagnetický, tzv. feromagnetikum. Pokud se neodym nachází v čistém stavu, jeho magnetické vlastnosti se projevují pouze při extrémně nízké teplotě. Pokud tedy má být neodym využit jako magnet, musí být použita vhodná sloučenina. Z ekonomického i z magnetického hlediska by byla nejvhodnější slitina neodymu a železa. Binární diagram železa a neodymu je na **obr. 9**.

Ani jedna intermetalická sloučenina však nesplňuje základní požadavky na vznik praktických permanentních magnetů. Pokud je potřeba permanentní magnet z kovů vzácných zemin, použitelný v běžných aplikacích, bude použit ve fázi se třemi a více složkami. Třetí složka může být i nemagnetická, mělo by jí však být ve složení co nejméně, aby nedošlo k snížení magnetických vlastností [3].

Existuje několik stabilních a metastabilních sloučenin Nd-Fe-B, nejvhodnější pro výrobu permanentních magnetů je intermetalická sloučenina $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. V **tabulce 1** jsou zobrazené intermetalické sloučeniny a jejich základní vlastnosti.



Obr. 9 Binární fázový diagram Fe-Nd [8].

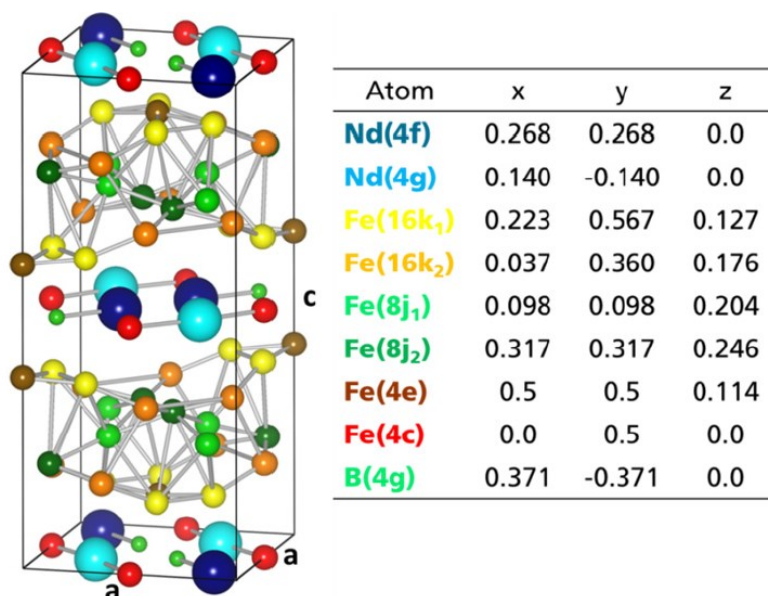
Typické složení Nd(RE)-Fe-B slitin je (hm.%): 29-32 % Nd; 64,2-68,5 % Fe; 1-1,2 % B; 0,8-1,2% Dy. Složení se může měnit, magnety mohou obsahovat i jiné kovy, které se přidávají za účelem dosažení požadovaných magnetických vlastností a zvýšení korozní odolnosti [9].

Tabulka 1 Intermetalické sloučeniny na bázi Nd-Fe-B a jejich základní vlastnosti.

Sloučenina	Struktura	Mřížkové parametry		T _c (K)	Označení
		a (nm)	c (nm)		
Nd₂Fe₁₄B	tetragonální	0,879	1,218	585	ϕ fáze
Nd_{1+x}Fe₄G₄	tetragonální	0,712	3,501	13	η fáze
Nd₅Fe₂B₆	romboedrická	0,550	2,430	64	<i>P</i> fáze
NdFe₁₂B₆	romboedrická	0,961	0,754	230	metastabilní
Nd₂Fe₂₃B₃	kubická	1,419	-	655	metastabilní

5.1 Struktura magnetů Nd-Fe-B

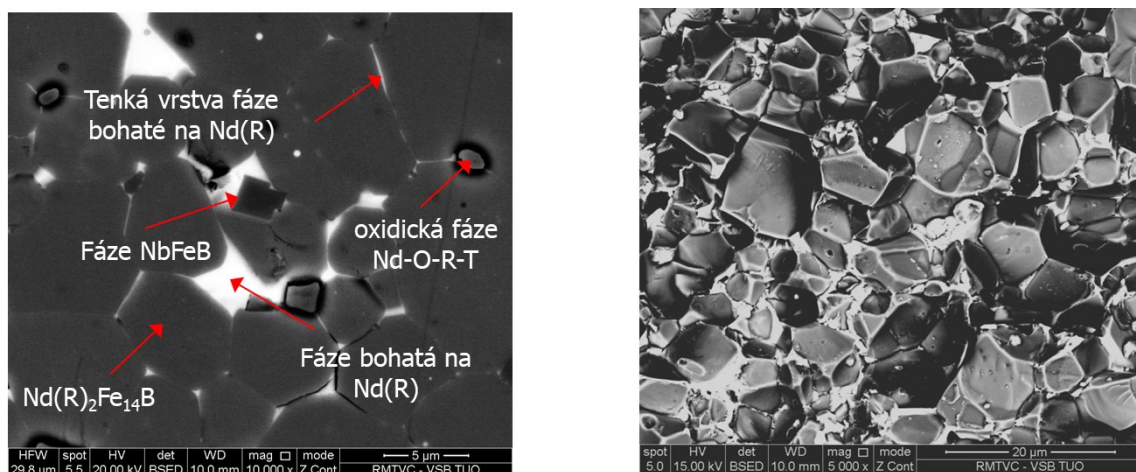
Krystalická struktura neodymových magnetů, která je zobrazená na **obr. 10**, se skládá z neodymu, železa a boru. Jedná se o intermetalickou sloučeninu Nd₂Fe₁₄B, která vykazuje silnou magnetokrystalovou anizotropii ve směru osy snadné magnetizace *c*. Základní buňka se skládá z 68 atomů. Jde o tetragonální strukturu, ale atomy železa zde tvoří hexagonální švy (šestihranné sítě). Do struktury permanentních magnetů se přidávají i další legující prvky, které mají za úkol zlepšit jejich vlastnosti [10].



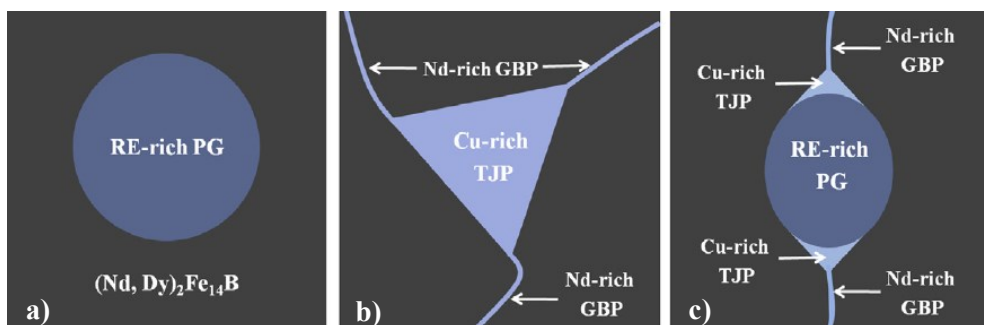
Obr. 10 Krystalická struktura sloučeniny Nd₂Fe₁₄B [9].

Neodymové magnety jsou tvrdé, velmi křehké, elektricky vodivé a velmi teplotně

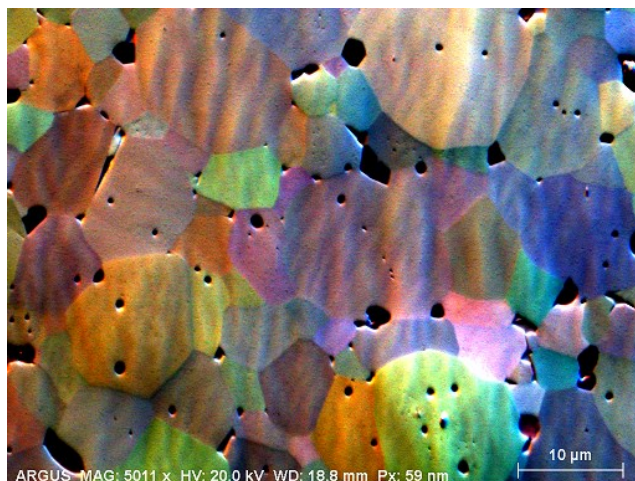
závislé. Struktura magnetu je tvořena třemi základními fázemi – viz **obr. 11**. Jedná se o magneticky tvrdou fázi $\text{Nd}(\text{RE})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, která jsou izolována na hranicích zrn tenkou vrstvou fáze bohatou na Nd (Nd-Fe-T-O) – viz **obr. 12**. Další strukturní komponentou je fáze bohatá na bór – $\text{Nd}(\text{Dy})_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$. V závislosti na typu legujícího prvku, který může substitučně nahradit buď Fe (T) nebo Nd (R), mohou v tomto multikomponentním systému vznikat další minoritní nemagnetické nebo magneticky měkké fáze (např. $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$). Kromě uvedených fází se ve struktuře mohou vyskytovat mikroskopické póry nebo mikrotrhliny. Tyto permanentní magnety jsou nukleárně vytvrzené, tzn., že magnetická tvrdost vzniká vysokou silou anizotropního pole. Přemagnetizování vzniká jak na příměsích, tak na povrchu zrna [4]. Kromě uvedených fází se ve struktuře mohou vyskytovat mikroskopické póry nebo mikrotrhliny. Na **obr. 13** jsou dokumentovány magnetické domény v zrnech intermetalické sloučeniny $\text{Nd}(\text{Re})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ve slinovaném magnetu Nd-Fe-B.



Obr. 11 Struktura magnetu Nd-Fe-B: a) popis jednotlivých fází; b) lomová plocha.



Obr. 12 Schematické znázornění umístění a typu fáze bohaté na Nd ve slinovaných magnetech Nd(R)-Fe-B: a) fáze bohatá na Nd(R); b) fáze bohatá na Cu; c) směs fází [11].

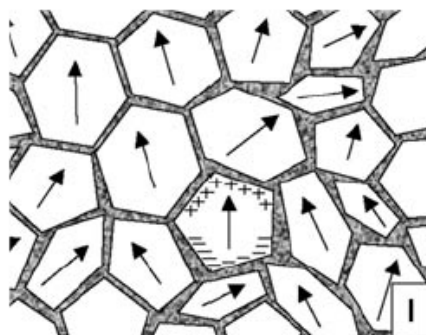


Obr. 13 Magnetické domény v zrnech intermetalické sloučeniny $\text{Nd}(\text{RE})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ve slinovaném magnetu Nd-Fe-B (EBSD-FSD).

Neodymová fáze a jejich distribuce v mikrostruktuře jsou kritické pro koercitivní sílu H_c , která v dnešní době dosahuje 20 – 30 % teoretického maxima, díky anizotropii. Dosažení nižších hodnot reálného maxima souvisí s lokálním poklesem v místech neúplného smáčení paramagnetické fáze s fází bohatou na neodym. Koercivita Nd-Fe-B magnetů je velmi ovlivněna mikrostrukturou, hlavně magnetickou izolací feromagnetických zrn [12].

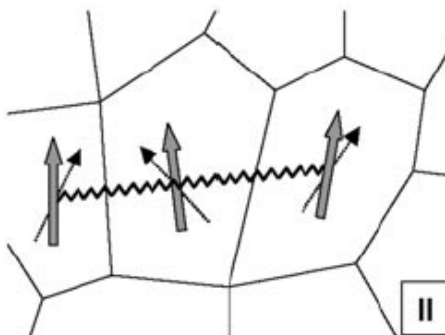
Známe tři druhy idealizované mikrostruktury magnetů na bázi Nd-Fe-B:

- 1) **Typ I** – v tomto typu mikrostruktury jsou jednotlivé krystaly oddělené tenkou paramagnetickou vrstvou a bohatá intermetalická fáze je zde zastoupena neodymem. Mikrostruktura typu 1 je zobrazena na **obr. 14**. Každé jednotlivé magnetické zrno se chová jako malý permanentní magnet, díky čemuž získává vysokou koercitivní sílu. Jednotlivá zrna jsou v této mikrostruktuře magneticky oddělená [13].



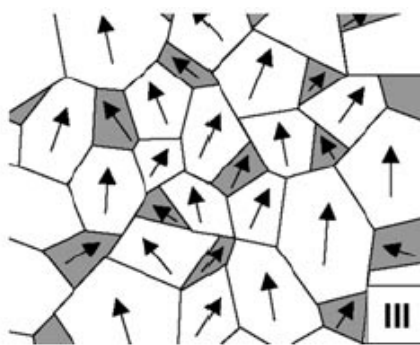
Obr. 14 Mikrostruktura typu I [13].

- 2) **Typ II** – tento typ mikrostruktury **obr. 15** je založen na výměnné vazbě spojující sousední zrna, přitom zde není přítomná žádná další fáze. U magnetů tohoto typu díky tomu dochází ke vzniku magnetické textury z důvodu paralelního usměrnění magnetického momentu v blízkosti hranic zrn. Ke zvýšení jejich magnetické remanence dochází, pokud jsou zrna dostatečně malá [13].



Obr. 15 Mikrostruktura typu II [13].

- 3) **Typ III** – tento poslední typ mikrostruktury můžeme najít u nanokompozitních magnetů, u kterých jsou přítomny dvě nebo více fází spojené výměnnou vazbou, zobrazena na **obr. 16**. V tomto typu materiálu se používá menší obsah Nd, koncentrace menší než 11,7 %. Proto zde vzniká vazba mezi $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a zrna bohatými na Fe a tím dochází k dalšímu nárůstu magnetické remanence [13].



Obr. 16 Mikrostruktura typu III [13].

6. VÝROBA NEODYMOVÝCH MAGNETŮ

Neodymové magnety se mohou vyrábět mnoha různými způsoby. Mezi nejdůležitější a nejčastěji používané způsoby výroby neodymových magnetů je prášková metalurgie, kterou se zabývá i tato práce. Při výrobě pomocí práškové metalurgie je monokrystalický prášek orientován pomocí vnějšího magnetického pole a následně slinován tak, že vytváří jednotné celky. Zrna o velikosti několik mikronů, jsou izolována od sebe navzájem fází bohatou na Nd.

Při konvenční výrobě běžně používaných magnetů Nd-Fe-B zahrnuje proces práškové metalurgie přípravu slitiny o požadovaném složení pomocí vakuového indukčního tavení, hrubé mletí s případnou vodíkovou deprivací, jemné mletí, lisování, které se provádí v magnetickém poli, slinování a následné tepelné zpracování. Další operace zahrnují broušení a řezání do požadovaného tvaru, a pokud je potřeba, navazuje povrchová úprava.

Od objevu neodymových magnetů se objem jejich výroby a použití neustále zvyšuje. V současné době se vývoj zaměřuje na zlepšení magnetických vlastností magnetů Nd-Fe-B, jako jsou magnetická remanence B_r , vnitřní koercivita a současně na zlepšení korozní odolnosti a teplotní stability těchto výrobků. Dalším problémem je obsah kovů vzácných zemin, ten se snažíme snížit na minimum kvůli jejich zvyšující se ceně, nahradit je jinými prvky a to bez zhoršení vlastností magnetu [10].

6.1 Vakuové indukční tavení

Vakuové indukční tavení se provádí ve vakuu pomocí elektromagnetické indukce. Neodym, železo a bor se ve správném poměru vkládají do vakuové indukční pece, kde vzniká slitina. Mohou se přidávat i další prvky pro zlepšení vlastností magnetů např. Co, Cu, Dy atd. Sestava pece musí být kompletně uzavřena, kdy se vakua dosáhne díky sérii vázaných látek. Vsázku pak můžeme roztavit, vyčistit i odlévat ve vakuu. Tento způsob je vhodný pro vzorkovou výrobu několika kilogramů taveniny, ale i pro konvenční výrobu několika tun materiálu. V případě slitin na bázi Nd-Fe-b s vysokým obsahem těžkých kovů vzácných zemin se využívá odlévání do chlazených deskových forem.

6.2 Vakuové indukční tavení se strip castingem (SC)

Tato technologie umožňuje přípravu materiálu na bázi Nd-Fe-B ve formě tenkých pásků, která má homogenní a jemnou strukturu bez významné precipitace fáze α -Fe a velkých oblastí fáze bohaté na neodym. Tato struktura je velmi vhodná pro zpracování pomocí vodíkové dekrepitace a následné tryskové mletí. Při vakuovém indukčním tavení se strip castingem se odlévá roztavená slitina na měděný rotující vodou chlazený válec, což vede k tvorbě křehkých mikrokystalických pásků (tzv. strips) o tloušťce 0,2 až 0,5 mm. Velikost zrn ve struktuře je v rozmezí 5 až 60 μm .

Metoda SC umožňuje vyrábět magnety s nižším obsahem kovů vzácných zemin a homogenizovanou mikrostrukturou. V kombinaci s vhodným tepelným zpracováním lze dosáhnout vysokých magnetických charakteristik těchto materiálů.

6.3 Příprava práškové směsi

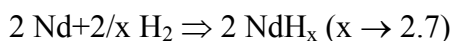
Nejčastěji se pro výrobu prášků používá mechanický způsob přípravy, a to drcení a mletí. Tento proces přípravy se může provádět v ochranné atmosféře, inertních či aktivních plynných atmosférách nebo v organických kapalinách. V průběhu těchto operací můžeme provádět i legování práškových směsí vhodnými prvky. Mletí můžeme provádět v různých typech mlýnů např. kulový, vířivý, vibrační atd. Můžeme provádět mletí za sucha nebo za mokra, kdy použití tekutiny zabraňuje vytváření hrubých částic a urychluje disperzitu.

Po operaci mletí a drcení dostáváme prášky, které jsou charakteristické nepravidelným tvarem a velkým obsahem lomových ploch.

Vodíková dekrepitace (hydrogen decrepitation HD) je fyzikální metoda drcení materiálu, která je založená na absorpci vodíku materiálem. Využívá se zejména pro slitiny kovů vzácných zemin.

Absorpce vodíku při pokojové teplotě a tlaku 0,01 – 0,2 MPa po dobu 2 hodin probíhá ve dvou stupních:

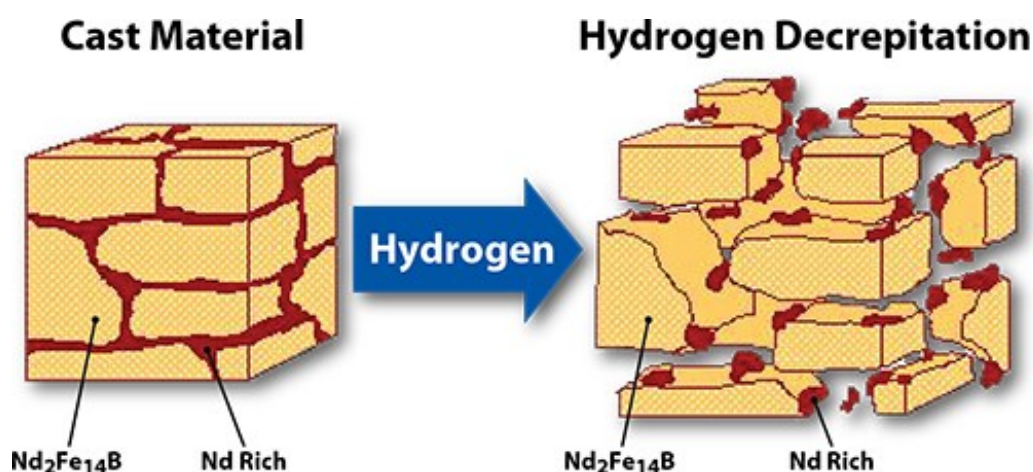
1. Nejprve absorbuje H_2 fáze bohatá na Nd podle reakce:



2. Majoritní fáze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ absorbuje H_2 podle reakce:



Vzniklý NdH_x má jinou krystalovou mřížku než původní Nd-fáze ($\text{KPC} \rightarrow \text{HTU}$) s většími mřížkovými parametry, čímž dojde k nárůstu jejího objemu o 20 %. Mřížka $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_y$ se zvětší o cca 4.5 – 5 % oproti původní fázi $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Následkem expanzního pnutí dochází ke vzniku řady mikrotrhlin a rozpadu materiálu na částice (kousky) o velikosti 10 – 1000 μm . Po odplynění při teplotě 500 °C dochází ke zpětné reakci na původní fázi $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, avšak část H_2 zůstává vázán ve fázi bohaté na Nd, z níž může být odstraněn až při následném slinování ve vakuu. Princip vodíkové dekrepitace je znázorněn na **obr. 17**. Aby byla dosažena optimální homogenita prášku, je důležitou součástí procesu rotace reaktoru, v němž je slitina umístěna [14,15].



Obr. 17 Princip vodíkové dekrepitace [16].

Po vodíkové dekrepitaci většinou následuje tryskové mletí, jehož cílem je získat monokrystalické částice fáze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. V tomto procesu proud dusíku případně inertního plynu vyvolává kolize částic materiálu, které vedou jejich k rozmělnění. Výsledná velikost částic je kolem 5 μm , což je velikost vhodná pro usměrnění částic v magnetickém poli a následnému lisování do požadovaných tvarů.

6.4 Lisování

Lisováním dodáváme materiálu požadovaný tvar a relativní hustotu. Jde o nejčastěji používanou metodu tvarování prášků. Intermetalická sloučenina $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ má tetragonální krystalovou strukturu s jednoosou magnetickou anizotropií. V daném případě leží směr snadné magnetizace na ose c . Jednoosá krystalová anizotropie v krystalu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ znamená, že všechny magnetické momenty feromagnetických atomů budou spontánně usměrněny do směru osy c . V jednom zrně jsou tudíž možné pouze dva směry magnetizace: nahoru a dolů podél osy c . Slinované magnety Nd-Fe-B jsou vyráběny z prášku, který se skládá z monokrystalických částic. Pokud jsou tyto částice usměrněny v průběhu lisování externím magnetickým polem, osa c všech částic (zrn) je orientována ve stejném směru. Získané magnety jsou tudíž anizotropní se dvěma možnými směry magnetizace. V zásadě se rozlišují tři metody lisování prášku Nd-Fe-B v magnetickém poli, a to axiální, příčné a izostatické lisování.

Proces lisování vyžaduje, aby nástroj vytvořil dutinu, která je o něco větší než požadovaný tvar konečného výrobku, protože slinování vede ke smrštění vylisku. Připravený prášek se dávkuje do dutiny zápusťky z násypky a je následně zhutněn v přítomnosti externího magnetického pole. Vnější pole je buď rovnoběžné se zhutňující silou – axiální lisování, nebo kolmé ke směru zhutnění – příčné lisování. Příčné lisování poskytuje magnetu vyšší stupeň usměrnění a remanence.

Třetím způsobem lisování je izostatické lisování. Prášek, umístěný v pryžové formě, je nejprve usměrněn působením externího magnetického pole o velikosti až 6 T a následně izostaticky lisován za studena, tj. lisovací síla působí ze všech stran stejně. Druhou metodou je tzv. rubber isostatic pressing, kdy prášek umístěný v pryžovém pouzdře je vystaven působení magnetického pole o velikosti až 4 T těsně před jeho lisováním v matrici, tj. pryžové pouzdro je umístěno v matrici lisovacího nástroje.

Kompaktní – lisovaný magnet se nazývá „zelený“ magnet. Snadno se rozpadne a ani jeho magnetický výkon není dobrý. Konečné vlastnosti získá tento polotovár slinováním.

6.5 Slinování

Proces slinování musí být prováděn v inertní atmosféře vysoce čistého argonu, nebo ve vakuu 10^{-3} za přesně stanovené teploty a času. Na přesnosti podmínek slinování závisí výsledné vlastnosti magnetů. Při slinování dochází k smršťování, které bývá obvykle nerovnoměrné. Na konci procesu se magnet rychle ochladí na pokojovou teplotu v argonu, což minimalizuje formování nežádoucích fází a maximalizuje magnetický výkon Nd-Fe-B.

Slinování magnetů Nd-Fe-B je doprovázeno tvorbou tekuté fáze při teplotě 655 °C, která proces zlepšuje a zrychluje. Tekutá fáze je tvořená fází bohatou na neodym, která smáčí povrch zrn a vylučuje se na hranicích zrn. Smáčivost pevné fáze fází kapalnou má v tomto procesu rozhodující význam pro kvalitu slinovaného materiálu. Proces pracuje na základě kapilárního tlaku a povrchového napětí. Tento proces slinování s tekutou fází jde podpořit přidáním vhodných legujících prvků.

Proces slinování probíhá v teplotním intervalu 1060 – 1090 °C, fáze bohatá na neodym se začíná natavovat při teplotě 655 °C díky nižšímu intervalu teplot tání této fáze. Díky kapilárním silám tekutá fáze penetruje do hranic zrn a způsobuje přeskupení fází. Poměrně rychlé zhutnění materiálu vzniká díky pohybu částic, přičemž dochází i k izolaci a vyhlazení zrn, což zlepšuje magnetické vlastnosti materiálu. Tomuto jevu se říká „přeskupení“ a jde o první fázi slinování. Při dalším zvýšení teploty se tento ohyb „přeskupení“ zpomaluje, dochází k rozpuštění malých částic v tekuté fázi a k precipitaci nových zrn. Při zvyšování doby slinování roste velikost nových zrn, dochází k zhutnění a tvorbě krčků mezi částicemi. Jde o druhé stádium, které nazýváme „re-precipitace v roztoku“. V posledním stádiu slinování převažuje slinování v tuhém stavu, které vede ke zhrubnutí mikrostruktury.

Ve všech fázích výroby magnetů se musí dávat pozor na obsah kyslíku, a stejně je tomu i při slinování. Vrstva oxidů může velmi snížit smáčivost, a tím brzdit zhutnění materiálu. Proto je snížení obsahu kyslíku zásadním problémem při výrobě magnetů s vysokým energetickým součinem.

Po slinování navazuje proces tepelného zpracování, který má za úkol modifikovat hranice zrna, kdy dochází k difuzi Dy a Nd po hranicích zrn matriční fáze, a tvorby kontinuální vrstvy fáze bohatí na Nd(Dy). Podmínky tepelného zpracování se upravují podle chemického složení magnetů a požadovaných vlastností na materiál. Například vysokoteplotní žíhání se provádí ve vakuu při teplotě 800 až 900 °C po dobu 2 hodin

s rychlým ochlazením ve vysoce čistém argonu. Na něj navazuje nízkoteplotní žíhání při teplotě 480 až 550 °C po dobu 2 hodin s rychlým ochlazením na pokojovou teplotu.

6.6 Opracování

Dalším krokem ve výrobě je obrábění magnetů na požadovanou toleranci. Neodymové magnety jsou velmi tvrdé, pro obrábění se musí použít diamantové nástroje. Je kladen velký důraz na minimalizaci ztrát při obrábění magnetů, v závislosti na vysoké ceně surovin.

Pokud je získán magnet požadovaného tvaru, následuje většinou aplikace ochranného povlaku. Magnety jsou velmi náchylné ke korozi a povlak je chrání před korozními účinky. Důležité je, aby použitý povlak neovlivnil magnetické vlastnosti materiálu.

7. VLASTNOSTI NEODYMOVÝCH MAGNETŮ

Hustota neodymových magnetů se pohybuje okolo 7,5 g/cm³. Důležitou vlastností při spojování a používání magnetů je koeficient délkové roztažnosti. Ten se liší v závislosti na směru měření v důsledku anizotropie a typu materiálu od 1 do 13.10⁻⁶ K⁻¹ [4].

Neodymové magnety mohou pracovat při teplotě od cca 80 až do 230 °C. Jejich velkou nevýhodou je jejich nízká odolnost vůči korozi. Příčinou je materiálová struktura. Pokroky ve vývoji materiálu zlepšily tuto odolnost natolik, že mohou být určité materiály z této skupiny použity bez povrchových úprav [4]. Základní fyzikální vlastnosti magnetů typu Nd-Fe-B jsou shrnuty v **tabulce 2**.

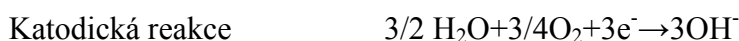
Tabulka 2 Obecné fyzikální vlastnosti magnetů typu Nd-Fe-B.

Hustota	7,5 g/cm³
Pevnost v tahu	75 MPa
Youngův modul	150 GPa
Tvrdost dle Vickerse	600 HV
Curieho teplota	310-380 °C
Měrný elektrický odpor	1,2 – 1,6 Ωm
Tepelná vodivost	8-9 W/mK

7.1 Korozní odolnost magnetů Nd-Fe-B

Jedna z velkých nevýhod neodymových magnetů je jejich náchylnost ke korozi, přičemž rychlost koroze magnetů typu Nd-Fe-B je podstatně vyšší než koroze samotného železa. Proto je protikorozní ochrana tohoto typu materiálu nezbytná. Na základě různých výzkumů bylo zjištěno, že rychlost koroze souvisí se strukturou materiálu, která se skládá ze zrnité fáze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a okolní mezní fáze bohaté na Nd, která velmi snadno oxiduje [%%]. Při dostatečné vlhkosti bude na vzduchu probíhat lokalizovaná galvanická reakce mezi Nd a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Mohou zde probíhat tyto reakce:



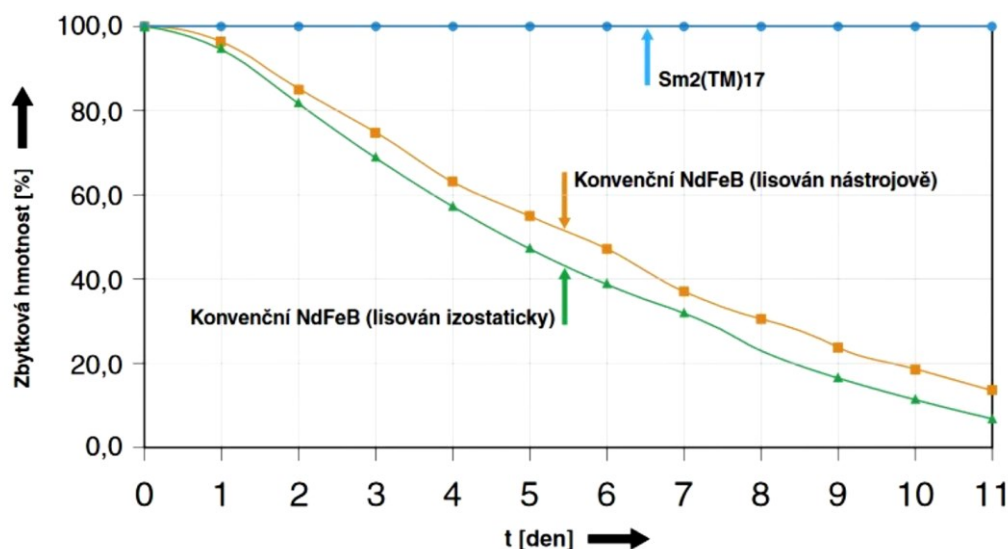
Konečným produktem koroze je pak $\text{Nd}(\text{OH})_3$

Velký problém představuje prostředí bohaté na vodík, protože daný materiál má tendenci k absorpci vodíku, která vede k následnému zkřehnutí. Na **obr. 18** je zobrazeno porovnání korozní odolnosti konvenčních magnetů na bázi Nd-Fe-B, které mají velmi dobré magnetické vlastnosti. Zvýšená okolní teplota výrazně snižuje chemickou odolnost materiálu. Za popsaných podmínek se magnet během 10 dní prakticky rozpustí [17].

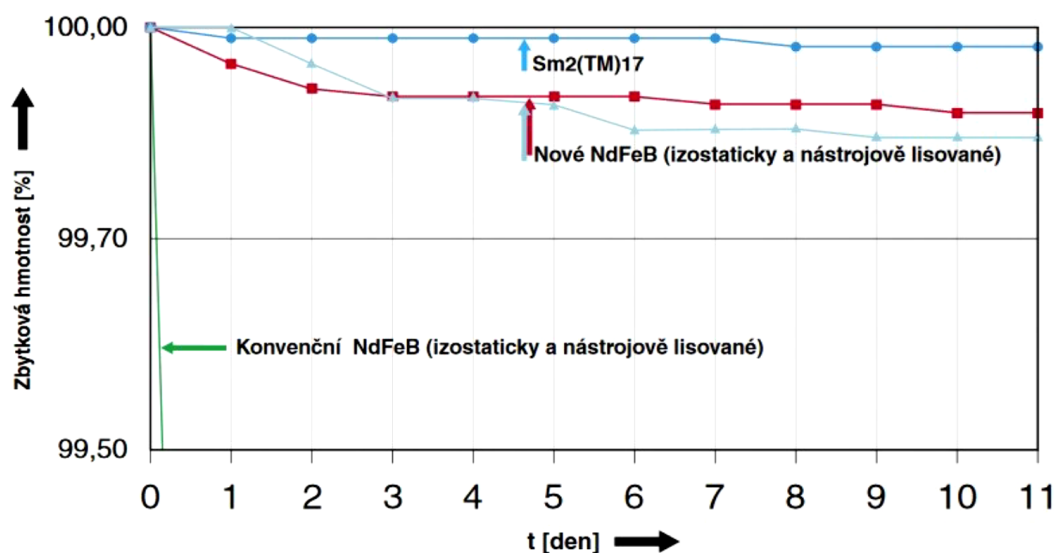
Klasický postup ochrany magnetů proti korozi spočívá v nanášení povlaků. Jde o postup poměrně náročný. Povrch materiálu se musí před nanesením ochranné vrstvy důkladně připravit. Nejčastěji se používá galvanické pokovení. Nanášejí se povlaky ze zinku, stříbra, mědi, ale i z plastů např. epoxidové pryskyřice. Nanesením povlaku se sníží magnetická indukce materiálu až o 5 %.

Jako vhodný způsob pro zlepšení odolnosti proti korozi se ukázal postup restrukturalizace hranic zrn, který zahrnuje zavádění dalších prvků. Ty mají za úkol nahradit neodym v mezikrystalické oblasti méně reaktivními intermetalickými sloučeninami. Vhodné přísady mohou být Cu, Ta, Co, Al, MgO, SiO, $\text{Nd}_6\text{Co}_{13}\text{Cu}$, $(\text{Pr}, \text{Nd})_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$. atd. Průběh korozivní křivky je po počáteční minimální povrchové korozi konstantní – viz **obr. 19**. Materiál se pasivuje a díky tomu je odolnější. Některé přísady jsou schopné nejen zlepšit odolnost proti korozi, ale mohou zlepšit i teplotní stabilitu

magnetu. Velmi záleží nejen na tom, jaká přísada je použita, ale i na jejím množství. Restrukturalizace hranic zrn se jeví jako slibný způsob, jak zlepšit odolnost proti korozi v různých prostředích a navíc snížit obsah vzácných zemin v neodymových magnetech [18].



Obr. 18 Korozní chování konvenčního Nd-Fe-B v autoklávu při 130 °C a 3 bar v nasycené vodní páře (tzv. HAST test – Highly accelerated temperature and humidity stress test) [17].



Obr. 19 Korozní odolnost Nd-Fe-B (130 °C a 3 bar v nasycené vodní páře) jako srovnávací materiál byl použit magnet na bázi $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [17].

7.2 Metody zvyšování magnetických vlastností

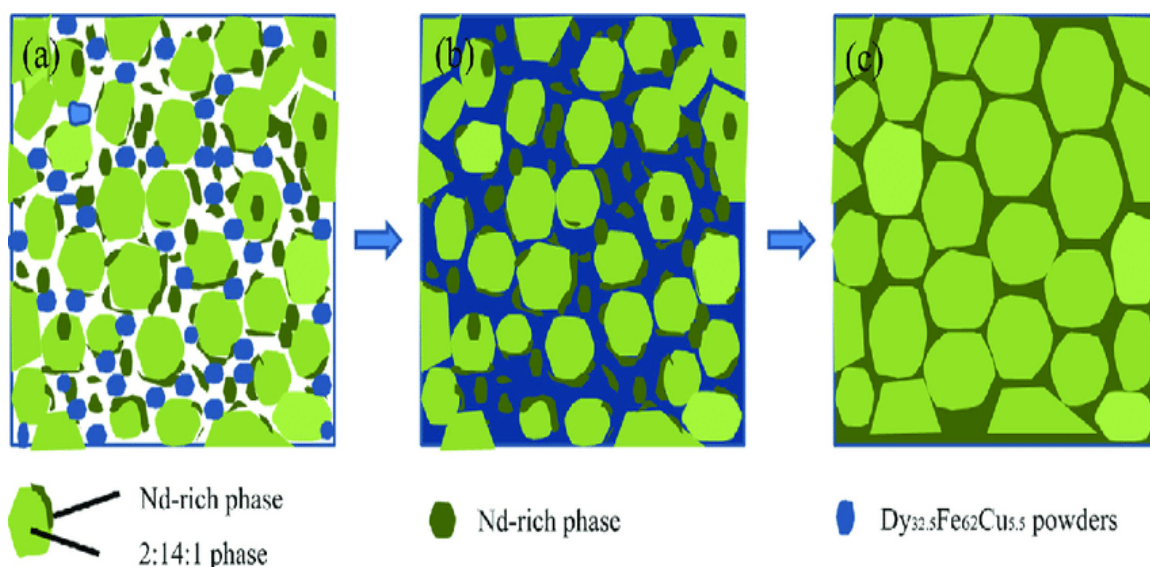
Legující prvky se přidávají za účelem modifikace vlastností materiálu. Používají se nejen samotné prvky, ale i celé sloučeniny, které mají pozitivní vliv na magnetické vlastnosti, strukturu nebo korozní odolnost magnetů. Mezi nejčastěji používané legury patří Cu, Al, Co. Přehled legujících prvků a jejich účinku na materiál je v **tabulce 3**.

Je známo, že koercivita slinovaných magnetů na bázi Nd-Fe-B může být efektivně zvýšená substitucí Nd v matriční fázi těžkými kovy vzácných zemin (TKVZ) jako Dy anebo Tb, protože pole magnetokrystalové anizotropie sloučeniny $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($H_a=15\text{T}$) nebo $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($H_a=22\text{T}$) je mnohem vyšší než v případě $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($H_a=7,6\text{T}$) [9]. Intrinstický postup zvýšení H_a fáze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ spočívá v přípravě výchozích slitin s vysokým obsahem těžkých kovů vzácných zemin. Přímé legování těmito kovy však současně vede k podstatné degradaci remanence těchto magnetů. Tyto kovy jsou rovněž problematické z hlediska jejich dostupnosti. Surovinové zdroje těžkých kovů vzácných zemin jsou velmi chudé, což má za následek extrémně vysokou cenu. Tyto okolnosti vedou k nutnosti vyvíjet fyzikálně-chemické základy pro nové technologie přípravy permanentních magnetů na bázi kovů vzácných zemin se sníženým obsahem nebo bez obsahu krizových kovů (Dy,Tb) se srovnatelným nebo zvýšeným magnetickým výkonem [18].

Tabulka 3 Nejčastěji používané legující prvky a jejich vliv na strukturu a magnetické vlastnosti magnetů.

Legující prvek	Umístění v mikrostruktuře	Vliv na mikrostrukturu	Vliv na magnetické vlastnosti
Cu	Hranice zrn	Modifikace fáze na hranicích zrn, zlepšují smáčivost	Zlepšuje koercivitu materiálu
Co	Matrice + hranice zrn	Fáze Nd_3Co na hranicích zrn, a v matici nahrazuje Fe	Zvyšuje Curie teplotu, zvyšuje remanenci a snižuje koercivitu.
Al	Matrice + hranice zrn	Zlepšuje smáčivost, zmenšení velikosti zrn	Snižuje remanenci, zlepšuje koercivitu
Nd, V	Hranice zrn	Na hranicích zrn se tvoří boridy	Zlepšuje koercivitu
Dy	Nerovnoměrné rozložení v matici	Nahrazuje Nd na hranicích zrn	Zlepšuje koercivitu, snižuje remanenci.

Metody zvýšení magnetické anizotropní energie těchto materiálů bez zřejmého snížení remanence, tzv. extrinsecké postupy, jsou založeny na difundování Dy anebo Tb do povrchu zrn matriční fáze $\text{Nd(R)}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a tvorby tzv. „core-shell“ struktury. V poslední době byly vyvíjeny různé metody zavádění Dy nebo Tb do slinovaných magnetů Nd-Fe-B. Jeden z přístupů, označovaný jako *proces difuze po hranicích zrn*, využívá prášky těžkých kovů vzácných zemin v různé formě (oxidy, fluoridy, hydridy) pro povlakování povrchu magnetů tenkou vrstvou fáze bohaté na Dy anebo Tb pomocí různých metod jako ponoření do směsi prášku a kapalného média, naprašování, sorpce par, elektroforetická depozice aj. [20-21]. Magnety opatřené povlakem jsou následně tepelně (difuzně) zpracovány, přičemž precizním řízením teplotních parametrů teplota – čas může být dosaženo podstatného zvýšení koercivity bez zřejmého poklesu remanence. Nicméně tento postup může být aplikován pouze pro malé a tenké magnety, protože difuzní kanály pro difúzy Dy nebo Tb (Dy/TbH_x , Dy/TbF , Dy_2O_3 , Dy/Tb nanočástice aj.) mohou být rovněž použity jako intergranulární přísady, které jsou míseny s matričním práškem Nd-Fe-B [21-22]. Tato matriční slitina však musí mít vyšší obsah kovů vzácných zemin, poskytující dostatečné množství tekuté Nd-fáze během slinování, která působí jako difúzní kanály pro Dy/Tb směrem k zrnům $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Relativně novým postupem, který je používán pro přípravu magnetů Nd-Fe-B o vysokém magnetickém výkonu, je tzv. *restrukturalizace hranic zrn* [9,19,23,24,25]. Tato metoda spočívá v zavedení intergranulární přísady ve formě slitiny s eutektickým složením a poměrně nízkou teplotou tání do matriční slitiny typu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ s mírně nestechometrickým složením, což vede ke zlepšení smáčivosti zrn fáze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, optimalizaci struktury hranic zrn, změně složení intergranulární Nd-fáze (Nd-rich phase) a formování magneticky vytvrzující vrstvy (fáze $(\text{Nd,Dy/Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) obklopující zrna fáze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Tento postup dovoluje významně zvýšit koercivitu magnetu Nd-Fe-B bez výrazného snížení remanence a současně redukovat obsah těžkých kovů vzácných zemin. Jako vhodné přísady se jeví slitiny (at.%) např. $\text{Dy}_{71,5}\text{Fe}_{28,5}$, $\text{Dy}_{69}\text{Ni}_{31}$, $\text{Dy}_{71,3}\text{Mn}_{28,7}$, $\text{Tb}_{67,9}\text{Mn}_{32,1}$, $\text{Dy}_{32,5}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_{5,5}$, aj., jejichž obsah se pohybuje v rozmezí 1 až 4 hm.% [9,18,22,23]. Schématické znázornění procesu slinování magnetu Nd-Fe-B při použití slitiny $\text{Dy}_{32,5}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_{5,5}$ je patrné na **obr. 20**. Ze studie bylo zjištěno, že optimální množství této přísadové slitiny je 3 hm.% [19].



Obr. 20 Schéma procesu slinování magnetu s přídavkem Dy_{32,5}Fe₆₂Cu_{5,5} [19]

Ačkoli obsah těžkých kovů vzácných zemin v magnetech Nd-Fe-B může být podstatně snížen aplikací zmíněných postupů, velká pozornost je stále zaměřena na výzkum nových metod inženýrství hranic zrn s využitím přísadových komponent bez obsahu těžké kovy vzácných zemin. Jako vhodnými difuzními zdroji mohou být slitiny na bázi Nd(Nd-Al, Nd-Al-Cu aj.) nebo nízkotavitelných kovů (Al, Sn, Zn aj.).

8. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce je příprava anizotropního slinovaného magnetu na bázi Nd-Fe-B se zvýšenou koercivitou a teplotní stabilitou s využitím inovativní úsporné metody legování.

Tento proces zahrnuje použití práškových směsí, obsahující jednak základní prášek na bázi Nd-Fe-B ze slitiny se sníženým obsahem Nd a/nebo Pr (s ohledem na stechiometrii 2-14-1), připravenou vakuovým indukčním tavením s využitím metody „strip casting“ a následně podrobenou vodíkovému zkřehnutí, a jednak hydridy kovů vzácných zemin KVZ nebo hydrogenované sloučeniny KVZ, které se přidávají ve fázi jemného mletí směsí. Výchozí složení slitin Nd-Fe-B a hydridových legujících systémů určuje vysoké magnetické parametry magnetů a jejich stabilní provoz při teplotách do 400 K. Přidání hydridů a hydrogenovaných sloučenin představuje originální metodu legování. Při aplikaci této metody jsou KVZ zahrnuty do složení (těžké kovy vzácných zemin pro vytvoření tzv. core-shell struktury zrn hlavní magnetické fáze, lehké kovy vzácných zemin pro strukturování hranic zrn), kdy po přidání hydridů KVZ a hydrogenovaných sloučenin ve formě prášků dochází během slinování k jejich úplnému rozkladu a pomocí difuzních procesů ke změně složení a struktury jak zrn hlavní magnetické fáze, tak i hranic a oblastí v blízkosti hranic zrn. Prvky (tranzitivní kovy) hydrogenovaných sloučenin mohou být komponenty magneticky tvrdých materiálů, používaných pro legování výchozích (matričních) slitin. Příprava prášků na bázi KVZ přímo v procesu mechanické aktivace a následné slinování udává možnost získat vysoce čisté slitiny, zejména z hlediska obsahu kyslíku. Difuze těžkých kovů vzácných zemin se uskutečňuje přímo během procesu slinování a probíhá v celém objemu magnetu.

V rámci experimentální části práce bude pozornost zaměřena zejména na studium strukturních charakteristik, fázového složení a magnetických vlastností magnetu na bázi Nd-Fe-B, který byl připraven s využitím hydrogenované sloučeniny $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$.

8.1 Příprava materiálu na bázi Nd-Fe-B

Matriční slitina s nominálním chemickým složením (hm.%) 24,0 % Nd, 6,5 % Pr, 0,5 % Dy, 1,0 % B, 0,2 Al % byla připravena vakuovým indukčním tavením s navazujícím odléváním na vodou chlazené rotující kolo (metoda strip casting). Rychlost otáčení byla 6

m/s. Získané tenké pásky o tloušťce 500 až 1000 μm byly podrobeny vodíkové dekrepitaci při teplotě 270 °C a průtoku vodíku při tlaku 0,1 MPa po dobu jedné hodiny.

Slitina $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ byla připravena obloukovým tavením výchozích složek v atmosféře argonu na vodním dně chlazením vodou s použitím wolframové elektrody. Následně byla tato slitina podrobena homogenizačnímu žíhání při teplotě 600 °C po dobu 90 hodin a poté podrobena hydrogenaci ve dvou režimech:

1. režim – podmínky byly shodné jako v případě vodíkové dekrepitace matriční slitiny, a to zahřátí na 270 °C v průtoku vodíku při tlaku 0,1 MPa a následná výdrž na této teplotě po dobu jedné hodiny.

2. režim – postupný ohřev v atmosféře vodíku s výdrží na teplotě 200 a 500 °C ve skleněném přístroji typu Sieverts. V tomto případě byla provedena hydrogenace až do získání sloučeniny $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{H}_x$ s $x = 7,65$.

Hydrogenovaná sloučenina $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ a matriční slitina po vodíkové dekrepitaci byla podrobena jemnému mletí ve vibračním mlýnu po dobu 40 minut s využitím izopropylalkoholu jako ochranného media. Tímto způsobem byla dosažena průměrná velikost částic 3 μm .

Po zhutnění v příčném magnetickém poli 1500 kA/m byly polotovary magnetů slinovány při teplotě 1080 °C po dobu dvou hodin a podrobeny optimálnímu tepelnému zpracování při teplotě 500 °C po dobu 2 hodin s následným chlazením v peci pod ochrannou atmosférou argonu. Následovalo nízkoteplotní vícestupňové tepelné zpracování: 20 °C \rightarrow (40 min) \rightarrow 500 °C (20 min) \rightarrow (6 h) \rightarrow 400 °C (10 h) \rightarrow , chlazení v dusíku.

8.2 Použité metody analýzy

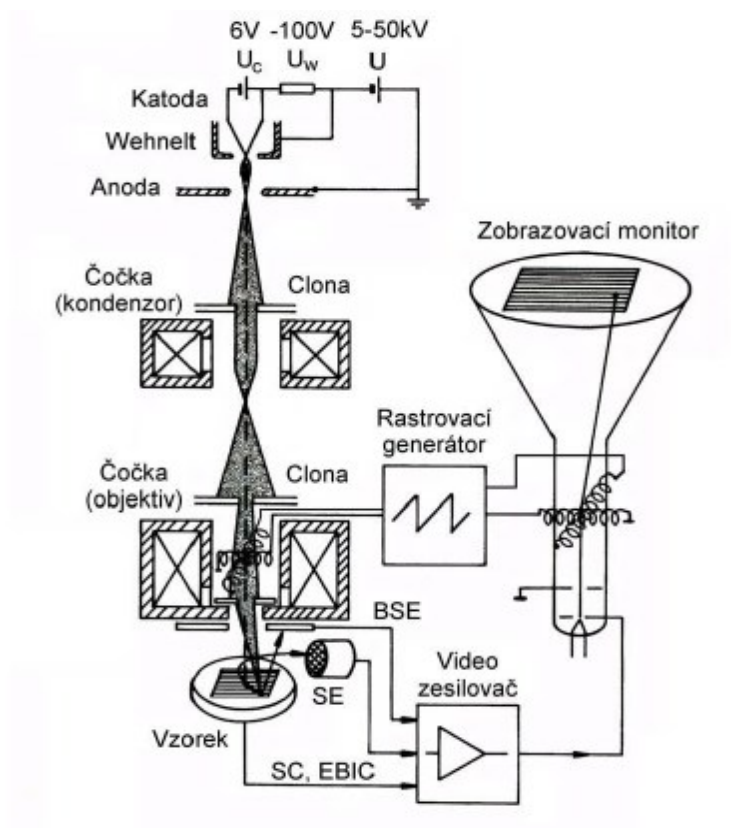
8.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením

Skenovací (řádkovací, rastrovací) elektronová mikroskopie se využívá ke studiu tzv. objemových vzorků. Tyto vzorky není možné prozářit primárním svazkem. Pohyblivý svazek elektronů je využíván k vyvolání fyzikálního signálu. Tento signál poskytne informaci o místě, na které dopadá primární elektronový svazek. Interakce elektronů s materiálem vyvolává vznik zpětně odražených elektronů BSE a sekundárních elektronů SE. Na **obr. 21** je zobrazeno schéma skenovacího elektronového mikroskopu SEM [26].

Primární elektrony, u kterých došlo při interakci se vzorkem k jejich zpětnému odrazu, se označují jako BSE elektrony. Díky tomu, že mají větší energii než SE – sekundární elektrony, dochází k jejich emitování z mnohem větší hloubky (stovky nm), následkem je horší rozlišení. V závislosti na způsobu zpracování signálu získaného pomocí polovodičového detektoru je možné získat tři typy kontrastu:

- topografický
- kanálový
- materiálový

Sekundární elektrony SE se uvolňují při ionizaci atomů vzorků vyvolané dopadem primárního elektronu. Jsou emitovány z hloubky do 50 nm pod povrchem a jejich energie se pohybuje do 50eV [26].



Obr. 21 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu SEM [26]

Ke studiu mikrostruktury, chemického a fázového složení a distribuce legujících prvků byl použit skenovací elektronový mikroskop s vysokým rozlišením FEI QUANTA 450 FEG, vybaveným energiově disperzním spektrometrem APOLLO X (SEM/EDX).

8.2.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie TEM umožňuje zobrazit mikrostrukturu uvnitř vzorku řádově od několika mikrometrů až po atomové rozlišení. Viditelný obraz se vytváří na fluorescenčním stínítku pomocí svazku elektronů, které prošly studovaným materiálem, nebo které v materiálu difraktovaly. Zdrojem proudu elektronů je kovová katoda, která po rozžhavení vysílá elektrony urychlované elektrickým polem o napětí 50 až 200 kV. Proud elektronů prochází tzv. elektronovou čočkou, kterou tvoří elektrické pole zvláštního kondenzátoru, nebo magnetické pole cívky. Tato elektronová čočka soustřeďuje elektrony na preparát. Vrstva preparátu musí být velmi tenká, asi 1 μm aby nepohlcovala elektrony. Proud elektronů pak prochází další elektronovou čočkou – objektivem. Vytvoří tím první elektronový obraz. Část tohoto obrazu se elektronovou čočkou znovu zvětší. Výsledný obraz se může promítat na stínítko, nebo se zachytí na fotografické desce či filmu. Aby se proud elektronů nezeslaboval, musí být součásti elektronového mikroskopu uloženy ve vzduchotěsné nádobě, z níž se vyčerpá vzduch [26].

Energiově disperzní spektrometr analyzuje celé spektrum najednou pomocí polovodičového detektoru, který mění energii fotonů na elektrické pulzy. Výška pulzů je úměrná energií fotonů, počet pulzů je úměrný intenzitě záření.

Ke studiu mikrostruktury a distribuce legujících prvků (rtg. mapping) ve fázi bohaté na Nd byl použit transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM-2100F (TEM), vybavený energiově disperzním spektrometrem. Tenká folie byla připravena s využitím vysokorozlišovacího skenovacího elektronového mikroskopu se systémem fokusovaného iontového svazku FEI Helios 600i (realizováno na Shanghai University).

8.2.3 Diferenční termická analýza

Difrakční termická analýza DTA je založená na měření rozdílů teplot zkoumaného vzorku a etalonu – srovnávacího vzorku, přičemž vzorek a etalon musí mít co nejpodobnější tepelnou kapacitu a tepelnou vodivost. Pokud jsou vzorky práškové, mělo by se jednat o přesně stejnou velikost částic u etalonu i u vzorku.

Polohy extrémů na křivkách DTA umožňují látku, nebo aktivní součást identifikovat a množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla dovolují konat kvantitativní závěry. Tato metoda je ve srovnání s klasickou termickou analýzou citlivější

na probíhající fázové změny a může se použít i pro studium fázových změn v tuhém stavu [26].

Fázové transformace během ohřevu vzorků byly zkoumány pomocí diferenční termické analýzy s využitím přístroje SETARAM SetSys Evo 1750. Podmínky analýzy byly následující: ohřev (ochlazování z) na teplotu 1600 °C, rychlost ohřevu (ochlazování) 15 °C/min., atmosféra Ar (6N).

8.2.4 Metoda fúze inertního plynu

Fúze v inertním plynu je metoda pro analýzu vodíku, kyslíku, dusíku v kovových, keramických a jiných anorganických materiálech. Vzorek se zahřívá v grafitovém kelímku na vysokou teplotu v proudu inertního plynu. Uvolňují se plyny, které vstupují do proudu nosného plynu a jsou analyzovány. Pokud je ve vzorku přítomný kyslík, reaguje s uhlíkem z kelímku za vzniku oxidu uhelnatého. Dusík a vodík se uvolňují v základní formě – H_2 a N_2 . V takto vzniklé směsi plynů je možné analyzovat oxidy uhlíku, pomocí infračervených detektorů. Ty jsou založené na absorpci infračerveného záření z širokopásmového zdroje, obvykle žhaveného vlákna. Ostatní plyny toto záření neabsorbují.

K detekci vodíku a dusíku se používá závislosti tepelné vodivosti směsi plynů na jejím složení. Analyzovaný plyn se vede přes žhavé vlákno a tím se vlákno ochlazuje. Intenzita ochlazování vlákna závisí na tepelné vodivosti tohoto plynu a tedy i na jeho složení.

Obsah vodíku a kyslíku byl stanoven metodou fúze inertního plynu za použití analyzátoru ELTRA ONH 2000.

8.2.5 Vibrační vzorkovací magnetometr

Vibrační magnetometr se používá pro měření magnetizace vzorku. Funguje na principu elektromagnetické indukce. Vzorek upevněný do vibračního držáku kmitá v soustavě cívek. Vlivem vlastní magnetizace vzorku se na cívkách generuje napětí. Z napětí naměřeného na cívkách můžeme určit magnetický moment zkoumaného vzorku. Může se rovněž stanovit vliv teploty na magnetické vlastnosti materiálu a to tím, že se bude vzorek při měření zahřívát.

Pro analýzu magnetických vlastností v rozmezí teplot 20 až 150 °C byl použit vibrační vzorkovací magnetometr Microsense EZ9, který umožňuje měření v rozsahu teplot 20 až 1000 °C. Vzhledem k vysokým magnetickým charakteristikám byly použity vzorky o rozměrech 1x1x1 mm.

Magnetické vlastnosti permanentního magnetu byly měřeny pomocí automatického hystereziografu při pokojové teplotě.

8.2.6 Magnetooptická Kerrova mikroskopie

Magnetooptická Kerrova mikroskopie je metoda, při které na vzorek dopadá lineárně polarizované světlo a odráží se od povrchu zkoumaného magnetického materiálu. Pomocí interakce světelného svazku s vnitřní strukturou materiálů dochází ke změně polarizace dopadajícího světla. Tato změna roviny polarizace se převádí do zobrazení magnetických domén a zesílí se počítačově.

Struktura magnetických domén na povrchu vzorku byla zkoumána pomocí magneto-optické Kerrovy mikroskopie s využitím speciálně konstruovaného mikroskopu Zeiss.

8.2.7 Rtg. prášková difrakční analýza (XRPD)

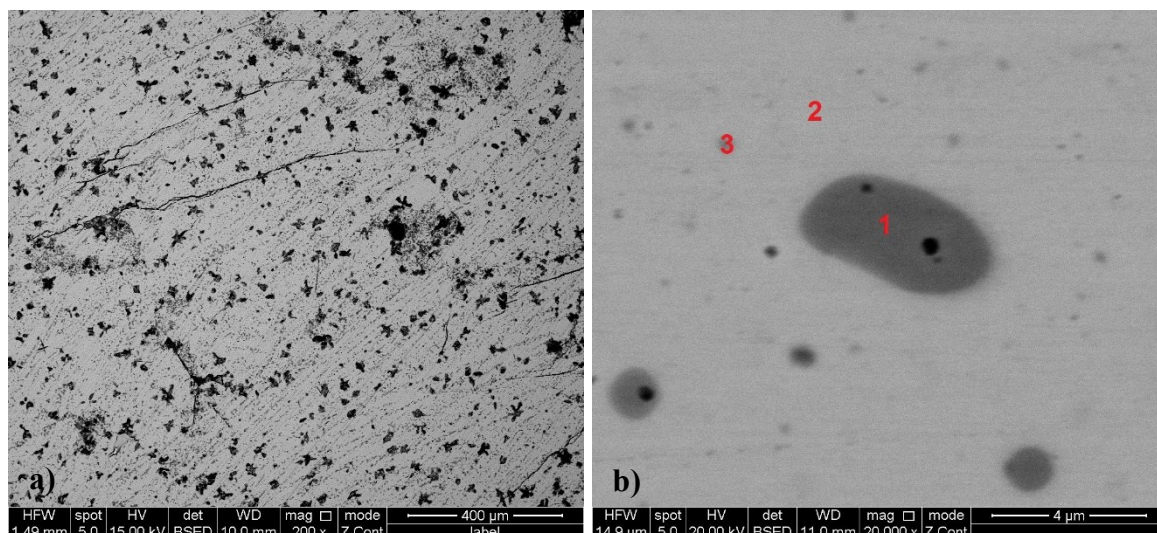
Prášková rentgenová difrakční analýza umožňuje u krystalických látek stanovit jednotlivé fáze. Umožňuje také rozlišení látek o stejném chemickém složení, které mají různou krystalovou strukturu (polymorfní modifikace). Touto metodou mohou být měřeny práškové materiály, tenké vrstvy, ale i kompaktní vzorky.

8.3 Mikrostrukturní analýza přísady $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$

Vzorek slitiny byl podroben standardní přípravě vzorků pro metalografické pozorování, které se sestávalo ze zalisování vzorku do vodivého bakelitu, broušení na brusných papírech do zrnitosti 2000 a leštění na diamantových pastách s finální zrnitostí 0.7 μm . Mikrostruktura byla hodnocena v neleptaném stavu.

Mikrostruktura přísady $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$, která byla podrobena homogenizačnímu žhání, je uvedena na **obr. 22**. Je patrné, že daná struktura není jednofázová a je

charakteristická výskytem oválných inkluzí. Chemické složení jednotlivých fází (**obr. 22b**), stanovené EDX analýzou, je shrnuto v **tabulce 4**. Fáze 1 koresponduje se sloučeninou $\text{Tb}(\text{Co,Cu})$, fáze 2 (matrice) se sloučeninou $\text{Tb}_3(\text{Co,Cu})$ a fáze 3 pak se sloučeninou $\text{Tb}_{12}(\text{Co,Cu})_7$.



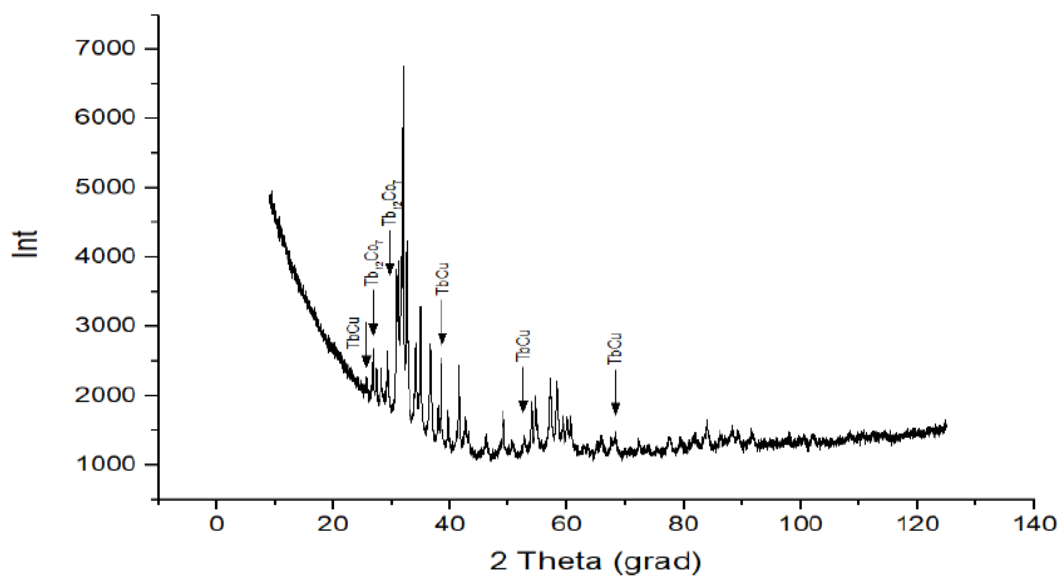
Obr. 22 Mikrostruktura přísady $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$ s označením analyzovaných fází.

Tabulka 4 Chemická analýza sloučeniny $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$.

Fáze/prvek	Tb	Co	Cu
	(at.%)		
Fáze_1	55.1	8.1	36.8
Fáze_2	74.6	18.8	6.6
Fáze_3	68.0	19.2	12.8

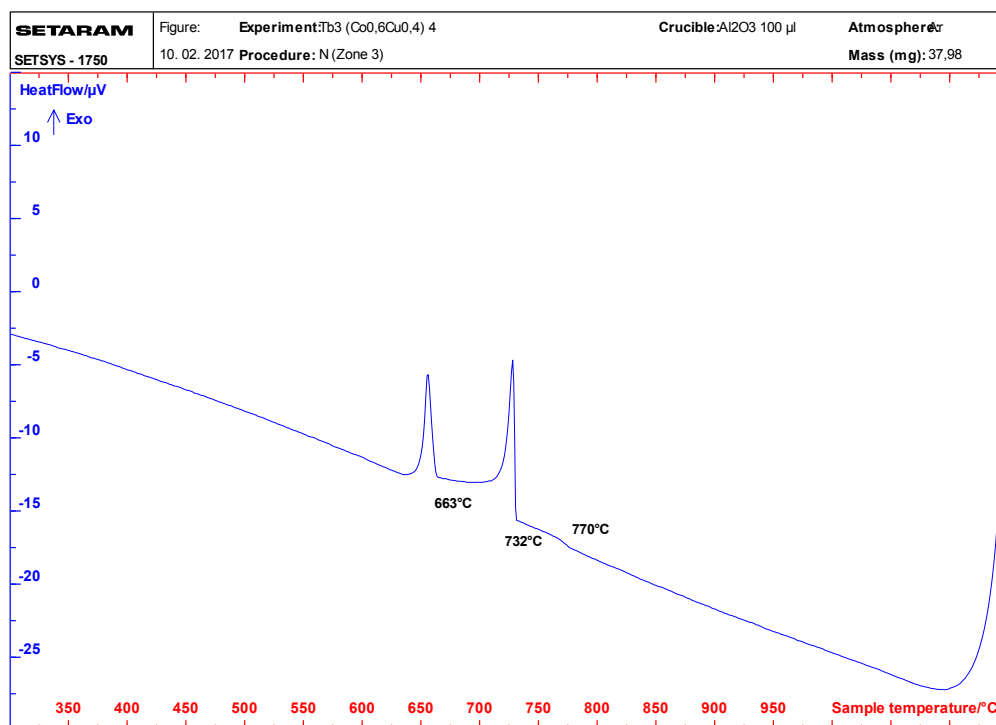
Stanovené limity rozpustnosti Co/Cu v nalezených fázích odpovídají složení $\text{Tb}_3(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)$ kde $x = 0.25-0.27$; $\text{Tb}(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)$ kde $y = 0.05-0.19$, and $\text{Tb}_{12}(\text{Co}_{1-z}\text{Cu}_z)_7$ kde $z = 0.4$.

Na **obr. 23** je ukázán záznam z rtg. práškové difrakční analýzy přísady $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$, přičemž difrakční obrazec byl zpracován pomocí software PowderCell. Neoznačené reflexe náleží hlavní fázi $\text{Tb}_3(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)$, dalšími identifikovanými fázemi byly $\text{Tb}(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)$ and $\text{Tb}_{12}(\text{Co}_{1-z}\text{Cu}_z)_7$. Výsledky rtg. práškové difrakce potvrzují výskyt fází, pozorovaných ve struktuře vzorku pomocí SEM/EDX: $\text{Tb}_3\text{Co}(\text{Cu})$, $\text{Tb}_{12}\text{Co}(\text{Cu})_7$, $\text{TbCu}(\text{Co})$.



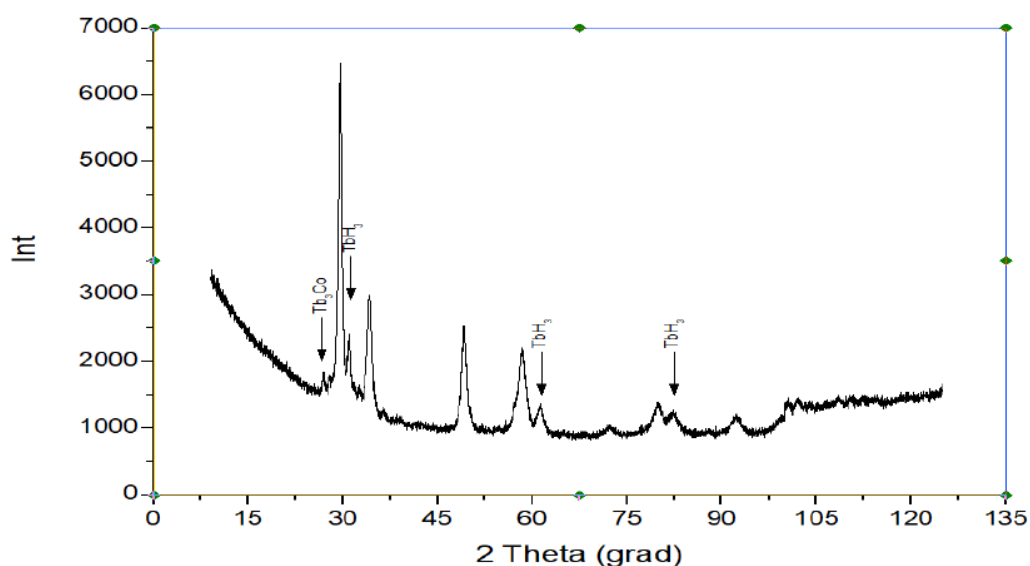
Obr. 23 Difrakční záznam přísady $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$.

Přísada $\text{Tb}_3(\text{Co,Cu})$ byla rovněž zkoumána pomocí DTA při ohřevu a ochlazování. Jak je patrné z výsledků DTA na **obr. 24**, tuhnutí slitiny začíná precipitací primárních krystalů sloučeniny $\text{Tb}(\text{Co,Cu})$ při teplotě $\sim 770^\circ\text{C}$. Při teplotě $\sim 732^\circ\text{C}$ nastává peritektická reakce za tvorby sloučeniny $\text{Tb}_3(\text{Co,Cu})$. Při teplotě $\sim 663^\circ\text{C}$ je formována při peritektické reakci fáze $\text{Tb}_{12}(\text{Co,Cu})_7$.



Obr. 24 DTA analýza sloučeniny $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$ (křivka ochlazování).

Saturace přísady $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$ vodíkem vedla ke zkřehnutí slitiny, kdy byl získán práškový materiál vhodný pro legování základní práškové směsi Nd-Fe-B v průběhu mechanické aktivace. Jak je vidět výsledku rtg. práškové difrakce na **obr. 25**, sycení slitiny vodíkem mělo za následek tvorbu hydridů terbia TbH_2 a TbH_3 , a malého množství sloučeniny $\text{Tb}_3(\text{CoCu})$.



Obr. 25 Difrakční záznam hydrogenované přísady $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$.

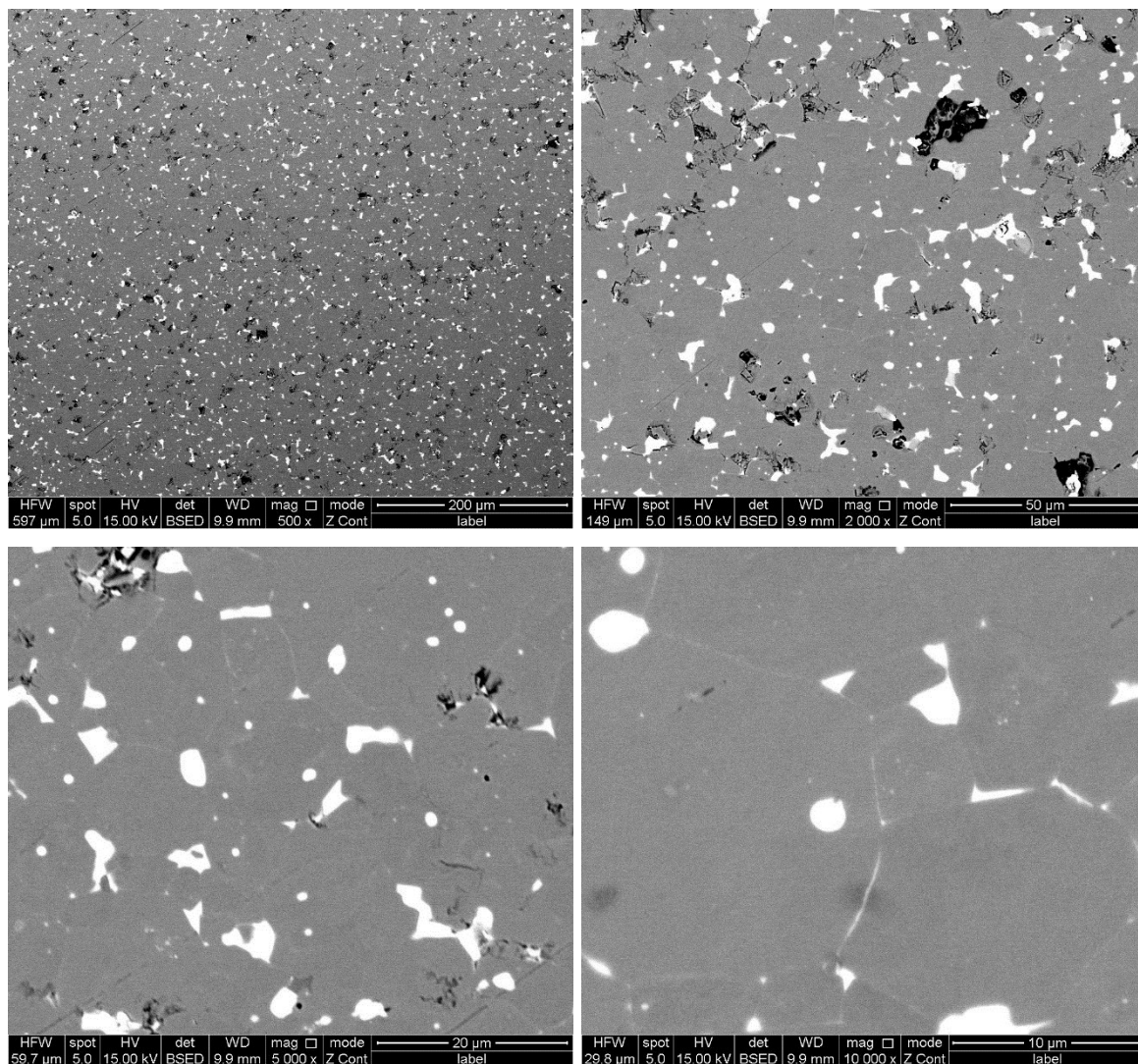
8.4 Mikrostrukturní analýza magnetu Nd-Fe-B + 2 hm.% $\text{Tb}_3(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})$

Vzorek magnetu byl podroben standardní přípravě vzorků pro metalografické pozorování, které se sestávalo ze zalisování vzorku do vodivého bakelitu, broušení na brusných papírech do zrnitosti 2000 a leštění na diamantových pastách s finální zrnitostí 0.7 μm . Mikrostruktura byla pozorována v neleptaném stavu.

Mikrostruktura magnetu je dokumentována na **obr. 26**. V **tabulce 5** jsou shrnuty výsledky chemické analýzy jednotlivých fází, nalezených ve struktuře magnetů (plošné chemické složení a složení fází 1 a 4 jsou uvedeny jako průměrné obsahy ze tří analýz). Označení analyzovaných fází je patrné na **obr. 27**.

Na základě EDX mikroanalýzy byla ve struktuře zkoumaných magnetů identifikována základní fáze $\text{Nd}(\text{R})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (fáze 1), přičemž poměr T/R (at.%) dosahoval hodnoty ~ 6.1 . V případě stechiometrického složení zrn $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ ($\text{R} = \text{Tb} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Dy}$; $\text{T} = \text{Fe} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Cu}$) by měl být tento poměr $\div 7$. Tato odchylka souvisí s chybou při

stanovení chemického složení jednotlivých fází z důvodu velmi podobného charakteristického rtg. záření některých prvků, čímž může dojít k překrytí jejich spekter a zkreslení výsledků. Jedná se zejména o excitační potenciál $\text{La} - \text{Nd}$, který je 5.229 keV a $\text{La} - \text{Pr}$ o hodnotě 5.033 keV, zatímco pro Fe je excitační potenciál $\text{K}\alpha - \text{Fe}$ rovno 6.403 keV.



Obr. 26 Mikrostruktura magnetu Nd-Fe-b s 2 hm.% $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{H}_x$.

Při zvýšeném kontrastu snímku mikrostruktury na **obr. 27b** (červené ovály) lze v zrnech fáze $\text{Nd}(\text{R})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pozorovat strukturu jádro-slupka (tzv. core-shell structure). Tato struktura je typická pro magnetické materiály a magnety, které byly připraveny s využitím technik, založených na difuzi po hranicích zrn (grain boundary diffusion) nebo při legování práškovými materiály na bázi KVZ.

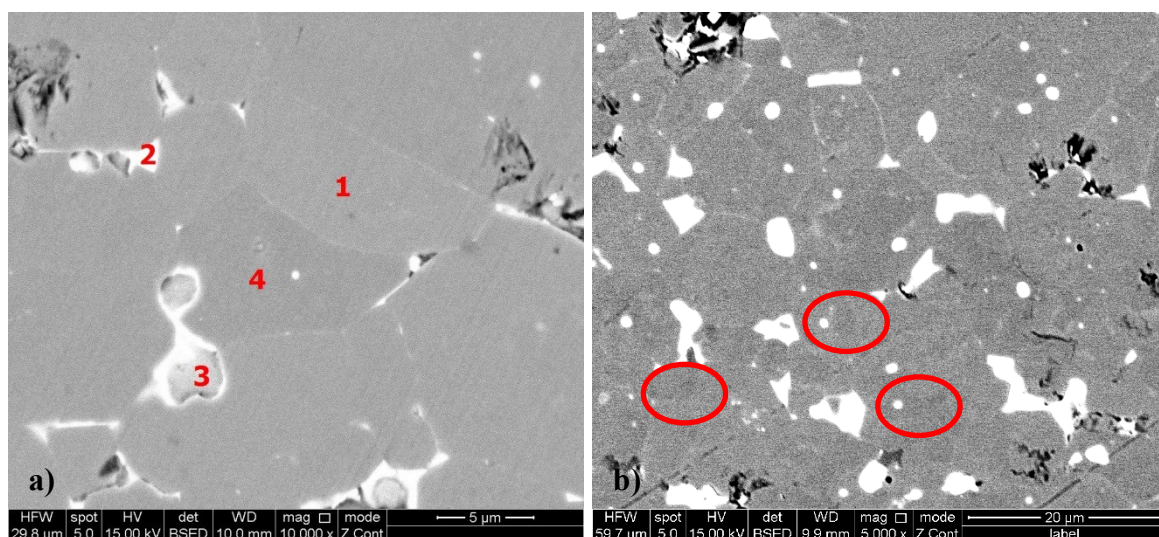
Vedle zrn hlavní magneticky tvrdé fáze byla ve struktuře pozorována zrna, charakterizována zvýšeným obsahem neodymu a sníženým obsahem terbia (fáze 4 na **obr. 27**). Tento jev byl rovněž potvrzen liniovou analýzou přes hranice sousedních zrn – viz **obr. 28**.

Na hranicích a v místech spojení zrn (triple junction) základní fáze Nd(R)₂Fe₁₄B se nacházely fáze bohaté na neodym a další KVZ (Nd-rich phase) (fáze 2), které se lišily v obsahu kovů vzácných zemin. Obsah Tb v těchto fázích se pohyboval od 0 do 4 at.%, obsah Dy od 0 do 1,9 at.%, obsah Pr od 9,2 do 18,4 at.% a obsah Nd od 23 do 54 at.%.

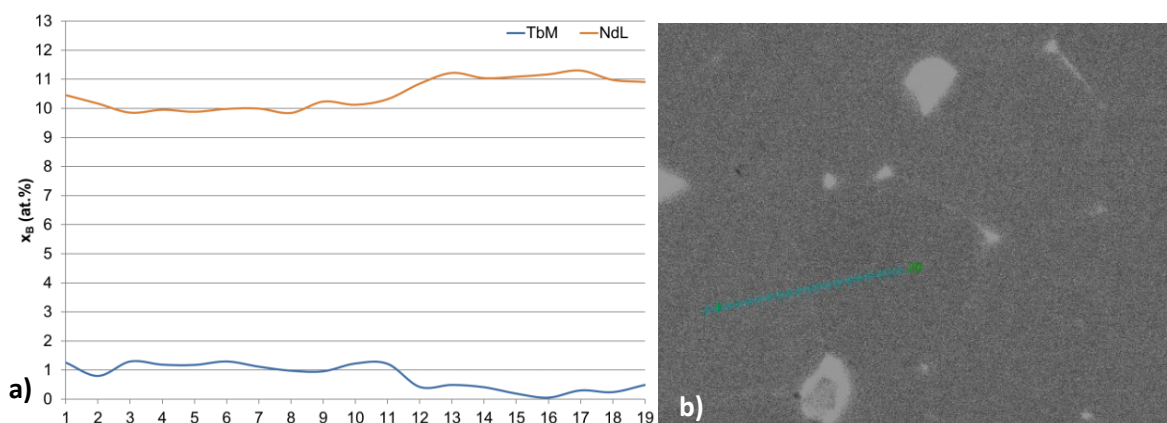
Ve struktuře byly dále pozorovány mezi zrnny základní fáze oxidické sloučeniny na bázi KVZ (Nd, Pr, Dy) (fáze 3). V závislosti na chemickém složení se může jednat o různé typy oxidů jako Nd(R,T)O (obsah kyslíku ~ 50 at. %), Nd(R,T)₂O₃ (obsah kyslíku ~ 60 at. %), Nd(R,T)O₂ (obsah kyslíku ~ 67 at. %), příp. NdFe₂O_x. Pomocí EDX analýzy nelze vyhodnotit obsah bóru, který musí být stanoven jinou metodou. Celkový obsah kyslíku ve vzorku byl v průměru 5000 ppm – viz **tabulka 6**.

Tabulka 5 Chemická analýza si magnet Nd-Fe-B s 2 hm.% Tb₃Co_{0,6}Cu_{0,4}H_x.

Prvek/fáze	O _K	Tb _M	Dy _M	Al _K	Pr _L	Nd _L	Fe _K	Co _K	Cu _K
	(hm.%)								
Plocha		2.3	1.5	0.3	6.9	23.8	63.8	1.0	0.5
Fáze 1		2.1	1.2	0.3	5.8	21.5	67.9	0.9	0.4
Fáze 2.1		0.0	0.0	0.4	24.6	50.7	9.5	4.1	10.7
Fáze 2.2		1.5	1.3	0.9	15.7	40.4	39.4	0.8	0.0
Fáze 2.3		1.4	1.0	1.1	15.3	39.8	40.0	0.9	0.6
Fáze 2.4		5.3	2.5	0.0	19.3	62.9	8.5	0.9	0.6
Fáze 3.1	11.6	4.5	2.4	0.0	17.5	56.0	6.9	0.8	0.3
Fáze 3.2	13.1	5.2	2.4	0.0	17.8	57.6	2.7	0.9	0.4
Fáze 3.3	20.1	4.5	2.2	0.0	17.0	52.6	2.5	0.8	0.3
Fáze 4		1.1	1.0	0.3	6.1	22.2	67.6	1.1	0.7
	(at.%)								
Plocha		1.0	0.6	0.7	3.5	11.7	80.8	1.2	0.6
Fáze 1		0.9	0.5	0.7	2.8	10.2	83.4	1.0	0.4
Fáze 2.1		0.0	0.0	1.6	18.4	37.1	17.9	7.3	17.7
Fáze 2.2		0.8	0.7	2.7	9.6	24.2	60.7	1.2	0.0
Fáze 2.3		0.8	0.5	3.4	9.2	23.4	60.6	1.4	0.8
Fáze 2.4		4.1	1.9	0.2	17.1	54.6	19.0	1.8	1.2
Fáze 3.1	51.0	2.0	1.0	0.1	8.7	27.3	8.6	0.9	0.3
Fáze 3.2	56.1	2.2	1.0	0.0	8.6	27.3	3.3	1.1	0.4
Fáze 3.3	68.1	1.5	0.7	0.0	6.5	19.7	2.4	0.7	0.3
Fáze 4		0.5	0.4	0.8	3.0	10.6	82.8	1.3	0.7



Obr. 27 označení analyzovaných fází ve struktuře magnetu Nd-Fe-B s 2 hm.% hm.% $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{H}_x$.



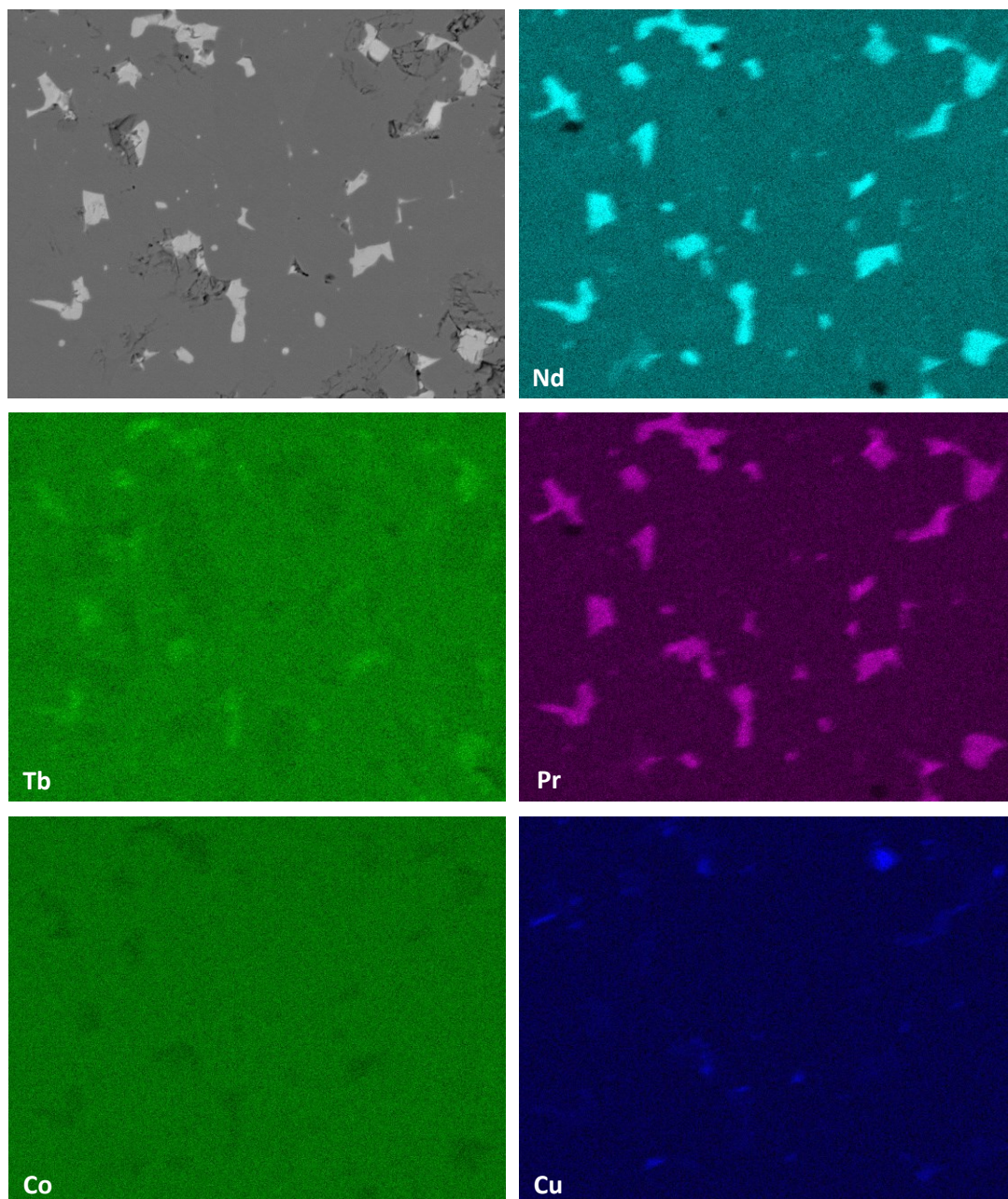
Obr. 28 Liniová analýza přes hranice dvou sousedních zrn $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Obsah vodíku v magnetu dosahoval střední hodnoty 3 ppm. Z toho lze usuzovat, že došlo k úplnému rozkladu sloučeniny $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{H}_x$. Nízký obsah dusíku (střední hodnota 36 ppm) dokazuje, že nedocházelo v průběhu zpracování v atmosféře dusíku (pasivace práškové směsi) k jeho pronikání do magnetického materiálu.

Tabulka 6 Obsah plynu v magnetu Nd-Fe-B + 2 hm.% $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{H}_x$.

O_2	N_2	H_2
(ppm)		
4933	36	3

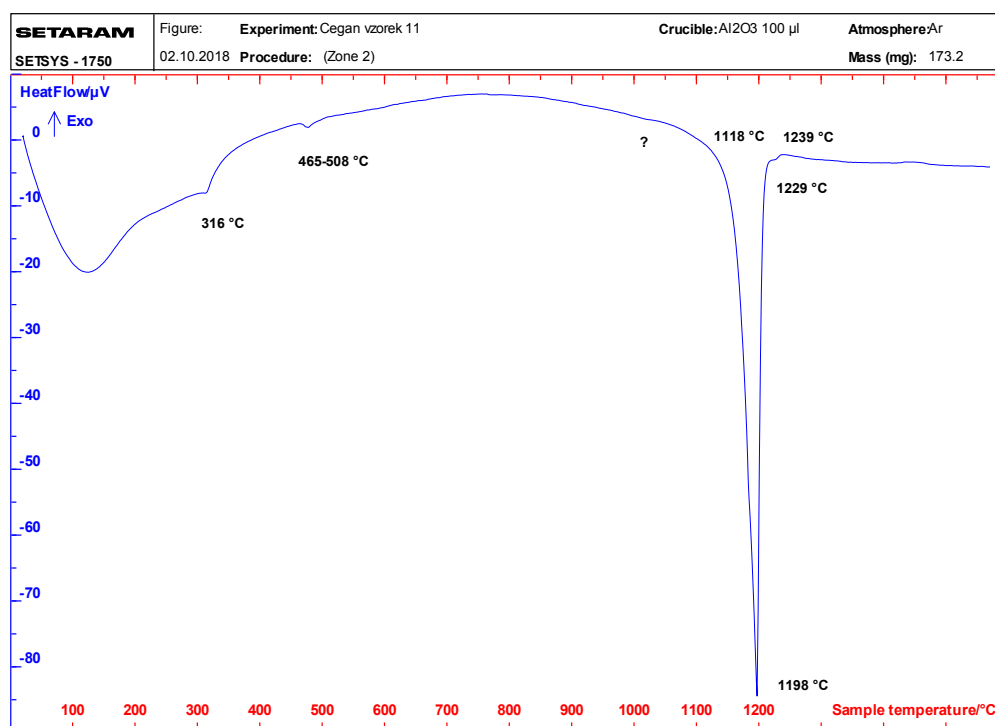
Rozložení kovů vzácných zemin, kobaltu a mědi v zrnech hlavní magneticky tvrdé fáze a v intergranulárních fázích bohatých na Nd bylo studováno pomocí rtg. mapování. Jak vyplývá z **obr. 29**, distribuce Co, Cu, Nd a Pr v zrnech hlavní fáze je téměř homogenní. Poměr Nd:Pr v intergranulárních fázích (tj. fázích bohatých na Nd) se pohybuje v rozmezí od 2 do 3. Některé fáze bohaté na Nd jsou charakterizovány vyšším obsahem Cu ve srovnání s jinými intergranulárními fázemi.



Obr. 29 Rozložení kovů vzácných zemin a dalších legujících prvků v zrnech hlavní fáze $R_2Fe_{14}B$ a intergranulárních fázích magnetu $Nd-Fe-B + 2 \text{ hm.}\% Tb_3Co_{0,6}Cu_{0,4}H_x$.

Dané výsledky ukázaly, že některá zrna vykazovala charakteristickou nehomogenní distribuci terbia. Obsah terbia je vysoký v blízkosti hranic zrn (což je typické pro magnetické materiály připravené GBD technikami (grain boundary diffusion) nebo z prášků obsahujících slitiny kovů vzácných zemin) a jak se zvyšuje vzdálenost od hranic zrn, vykazuje vlnovité variace. Je třeba podotknout, že vyšší obsah terbia odpovídá nižšímu obsahu neodymu popř. praseodymu. Přítomnost reaktivního terbia (pocházejícího z hydrogenované sloučeniny TbH_{x-3} , který byl rozložen během slinování) určuje difuzi atomů terbia do mřížky fáze $Nd_2Fe_{14}B$, jejichž atomový poloměr je nižší než poloměr atomů neodymu. To je doprovázeno „vypuzováním“ atomů neodymu do periferních oblastí. Protože difuzní koeficient atomů Nd je nižší než koeficient atomů Tb, difúze terbia je výraznější. Taková nerovnost difúzních toků indukuje napětí v mřížce a vede k nehomogennímu rozložení Tb a Nd(Pr) v zrnech $Nd_2Fe_{14}B$.

Fázové transformace během ohřevu slitiny SC + 2 hm.% $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ byly studovány s využitím diferenční termické analýzy v rozmezí teplot od 20 do 1600 °C, jejíž výsledky jsou ukázány na **obr. 30**. První pík při teplotě 316 °C odpovídá Curieově teplotě fáze $Nd_2Fe_{14}B$. Další pík při teplotě 465 °C koresponduje s počátkem intervalu tavení fáze bohaté na Nd (Nd-rich phase). Při teplotě 1118 °C dochází k tavení hlavní magneticky tvrdé fáze $Nd_2Fe_{14}B$.



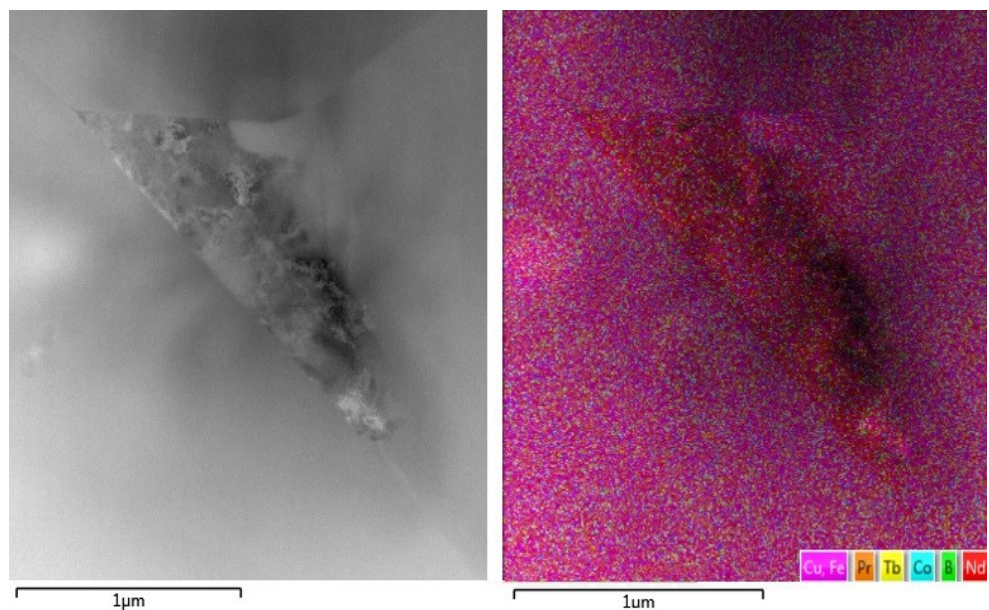
Obr. 30 Výsledky DTA analýzy magnetu $Nd-Fe-B + 2 \text{ hm.\% } Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}.H_x$ (křivka ohřevu).

Měď a kobalt jsou vedle terbia rovněž velmi prospěšné z hlediska dosažení vysokých magnetických charakteristik a zvýšení korozní odolnosti slinovaných magnetů na bázi Nd-Fe-B. Role mědi v restrukturalizaci hranic zrn těchto magnetů byl zkoumán v [27-29]. Podle zjištěných poznatků zlepšuje měď smáčivost zrn fáze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ formováním intergranulární fáze, která snižuje aktivační energii pro smáčení, tím se snižují povrchové nedokonalosti zrn $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, což podporuje zvýšení koercivity magnetu.

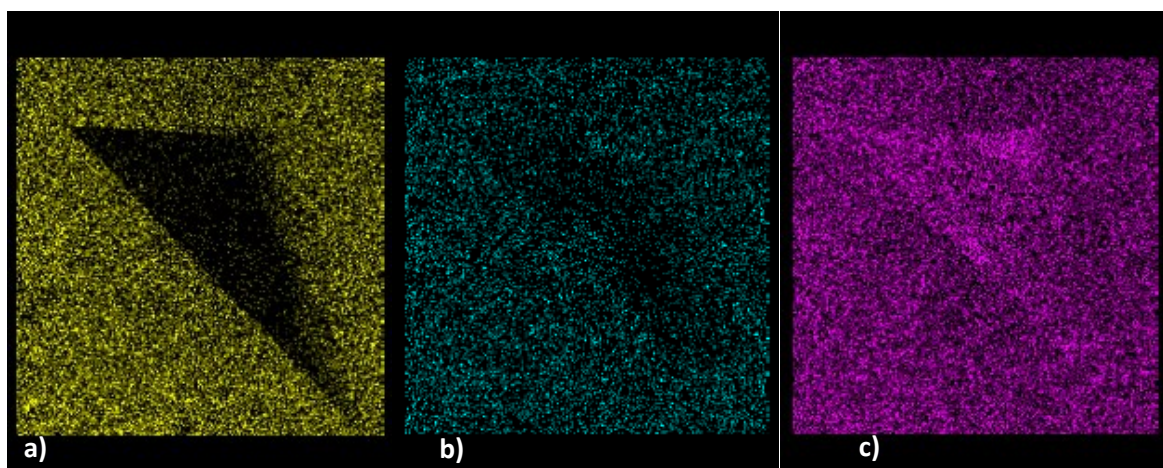
Vliv nanočástic mědi, přidávaných k práškové směsi na bázi Nd-Fe-B, byla studována v [30]. Bylo ukázáno, že zlepšení magnetických charakteristik magnetů Nd-Fe-B souvisí s tvorbou jemných a dokonale izolovaných zrn fáze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a zvýšením hustoty magnetů. Měď nebyla detekována v matriční fázi $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ale byla koncentrována pouze v intergranulární oblasti. Podle [31] je zvýšení magnetických vlastností použitím přísady mědi spojeno se zvýšením smáčivosti mezi fázemi $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a fází bohatou na neodym a snížením výměnné vazby mezi zrny $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, spočívající v optimalizaci mikrostruktury hranic zrn. Malé množství přísady mědi podporuje účinky post-slinovacího žíhání s ohledem na zdokonalení fáze bohaté na neodym mezi zrny (triple junction phase) a na hranicích zrn v magnetech Nd-Fe-B [32]. V případě legování základního složení Nd-Fe-B přísadou $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$ je rovněž očekáván pozitivní efekt mědi.

Vliv kobaltu na koercivitu magnetů na bázi Nd-Fe-B byl detailně zkoumán v [33-34]. Podle [35] je zlepšení teplotní stability koercitivní síly důsledkem formování struktury jádro-slupka (tzv. core-shell structure), kdy fáze bohatá na neodym poskytuje vysokou koercivitu, zatímco slupka bohatá na kobalt poskytuje zvýšenou teplotní stabilitu koercivity.

Vybraná fáze bohatá na neodym mezi zrny (triple junction phase) v magnetu Nd-Fe-B + 2 hm.% $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$ byla zkoumána také s využitím TEM. Jak je patrné z **obr. 31** a **32**, obsah kobaltu je vyšší v blízkosti hranic zrn a směrem ke středu fáze bohaté na neodym se snižuje. Měď se koncentruje zejména v intergranulární fázích, zatímco kobalt má tendenci vstupovat do zrn $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.



Obr. 31 TEM snímek fáze bohaté na Nd mezi zrna $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a) a distribuce legujících prvků ve slinovaném magnetu $\text{Nd-Fe-B} + 2 \text{ hm.}\% \text{ Tb}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$.



Obr. 32 Plošná distribuce legujících prvků (rtg. mapování) ve fázi bohaté na Nd.

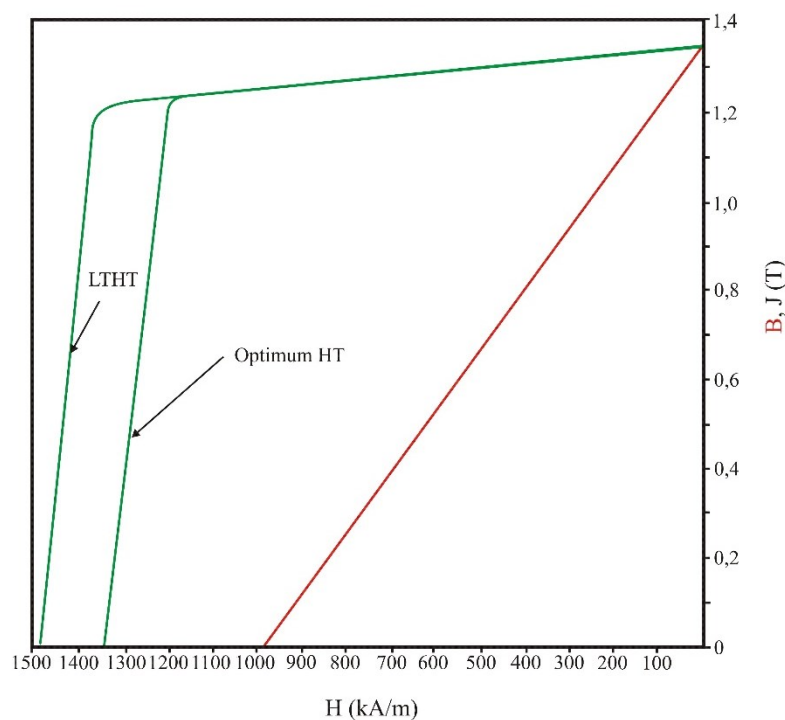
8.5 Magnetické charakteristiky magnetu $\text{Nd-Fe-B} + 2 \text{ hm.}\% \text{ Tb}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$

Magnetické vlastnosti slinutých magnetů s přidavkem 2 hm.% hydrogenované přísady $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$ jsou uvedeny v **tabulce 7** a na **obr. 33**. Jak je patrné, nízkoteplotní vícestupňové tepelné zpracování vedlo ke zvýšení hodnoty jH_c o více než 10 % při zachování hodnoty B_r v porovnání s magnetem, podrobenému jen optimální tepelnému zpracování.

Studie stability strukturně-citlivého parametru slinutých magnetů, konkrétně jH_c , na tepelném zpracování při nízkých teplotách ukazují zvýšení koercivity až na 1480 kA/m v případě aplikace hydrogenované přísady $Tb_3Co_{0,6}Cu_{0,4}$ (**tabulka 7**). Tato skutečnost není typická pro slinované Nd-Fe-B magnety, které obvykle vykazují pokles (nebo stálost) koercivity po tepelném zpracování při nízkých teplotách 350 až 450 °C. To znamená, že v případě legování fáze $Nd_2Re_{14}B$ těžkými kovy vzácných zemin metodou difuze po hranicích zrn s využitím dané přísady nedochází ke snížení jH_c a H_k , zatímco zvýšení těchto parametrů může souviset s účinkem Cu v intergranulární fázi bohaté na Nd a Co [35].

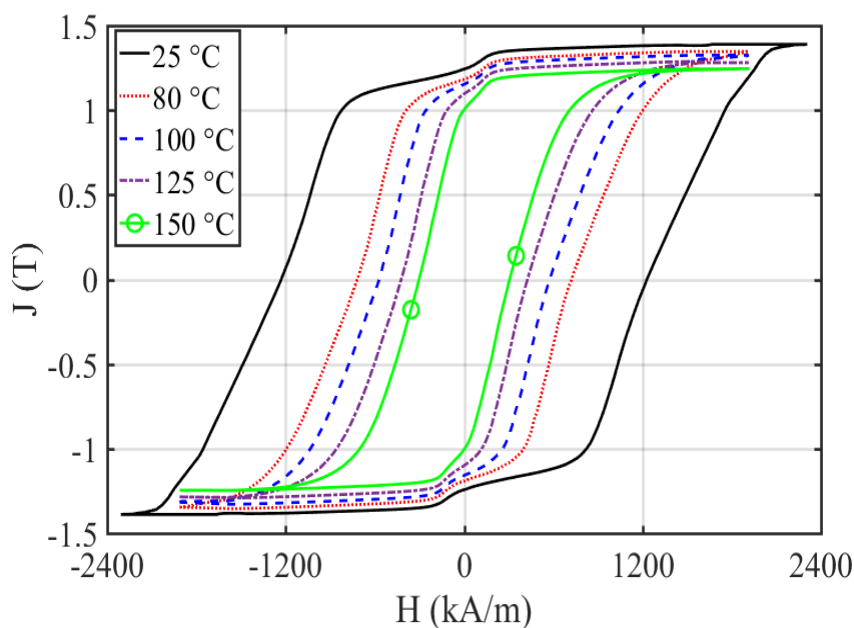
Tabulka 7 Magnetické vlastnosti magnetu Nd-Fe-B + 2 hm.% $Tb_3Co_{0,6}Cu_{0,4}.H_x$

Vzorek	B_r	H_{cj}	H_k	$(BH)_{max}$
	(T)	(kA/m)	(kA/m)	kJ/m^3
Nd(Pr)-Fe-B + 2 % $Tb_3(Co_{0,6}Cu_{0,4})H_x$ + optimální TZ	1.35	1336	1200	360
Nd(Pr)-Fe-B + 2 % $Tb_3(Co_{0,6}Cu_{0,4})H_x$ + optimální + nízkoteplotní TZ	1.35	1480	1330	více než 360



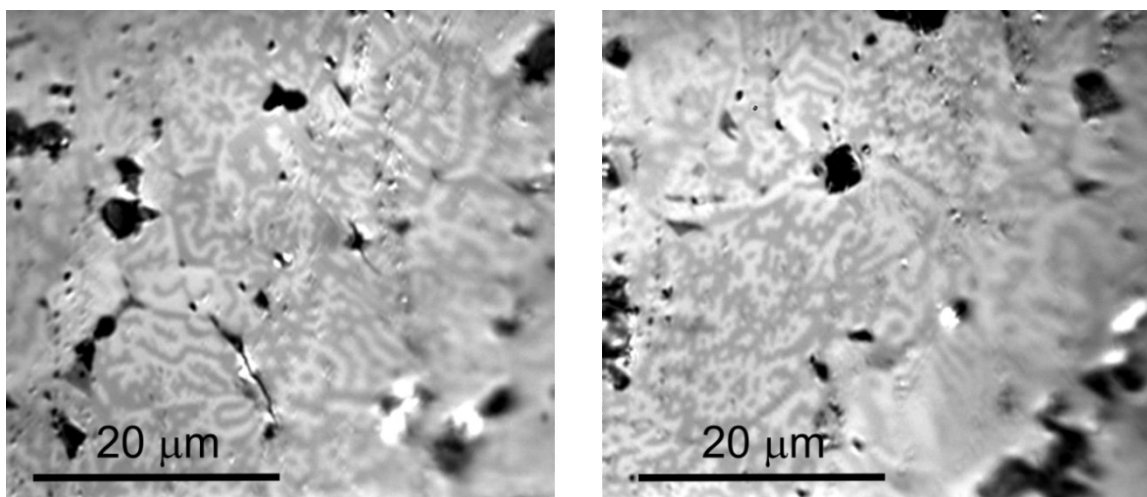
Obr. 33 Závislost magnetické polarizace J (remanence B) na intenzitě magnetického pole H při pokojové teplotě pro magnet Nd-Fe-B + 2 hm.% $Tb_3Co_{0,6}Cu_{0,4}.H_x$ po optimálním a nízkoteplotním tepelném zpracování.

Na **obr. 34** jsou dokumentovány hysterezní křivky $J(B)$ - H slinovaného magnetu po optimálním a nízkoteplotním tepelném zpracování v závislosti na teplotě, měřené pomocí VSM. Tvar křivky vykazuje dva zvraty magnetizace, což lze vysvětlit vlivem povrchové vrstvy malých vzorků. Čím menší je vzorek, tím vyšší je povrchová frakce a její účinek. Tato separace fází, baly pozorována i při vysokých teplotních křivkách. Z výsledků vyplývá, že daný obsah terbia není dostatečný pro zajištění teplotní stability magnetů.



Obr. 34 Teplotní závislost magnetické polarizace J na intenzitě magnetického pole H pro magnet $\text{Nd-Fe-B} + 2 \text{ hm.\% Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{H}_x$ po nízkoteplotním tepelném zpracování.

Magnetické domény na povrchu magnetu, vizualizované z roviny kolmé k ose textury pomocí magnetooptické Kerrovy mikroskopie, jsou znázorněny na **obr. 35**. Pozorované domény vykazují tzv. hvězdčovitou strukturu, která je typická pro systémy s kolmou anisotropií. Tvar domén se však liší na různých místech povrchu, což naznačuje nehomogenní lokální magnetické vlastnosti magnetu.



Obr. 35 Magnetické domény pozorované na povrchu magnetu Nd-Fe-B + 2 hm.% Tb₃Co_{0,6}Cu_{0,4}H_x; domény byly vizualizovány v remanentním stavu.

9. Závěr

Permanentní magnety na bázi Nd-Fe-B v současné době reprezentují nejsilnější typy magnetů, jejichž celosvětová spotřeba se neustále zvyšuje. Od roku 1983 se výroba těchto materiálů výrazně zefektivnila, neboť jsou stále zdokonalovány technologie výroby a zpracování. Přesto mají tyto magnety i svoje nedostatky, proto neustále probíhá jejich výzkum. V současnosti je tendence vyrábět magnety „na míru“ volbou vhodných legujících prvků, tj. získat magnet s požadovanými magnetickými charakteristikami pro konkrétní aplikaci.

V teoretické části práce jsou stručně shrnuty základní magnetické veličiny, druhy magnetických materiálů a jejich charakteristika. Největší pozornost je věnována problematice slinovaných anizotropních magnetů na bázi Nd-Fe-B. Nechybí stručný popis jejich vlastností, mikrostruktury a způsob výroby. Velmi důležitou součástí teoretické části je popis metod zvyšování magnetických vlastností.

Experimentální část práce je zaměřena na přípravu anizotropního slinovaného magnetu na bázi Nd-Fe-B se zvýšenou koercivitou a teplotní stabilitou. K tomu jsou využity inovativní a úsporné metody legování.

Bylo provedeno podrobné zkoumání mikrostruktury a magnetických vlastností slinutého magnetu Nd-Fe-B připraveného z práškové směsi s 2 hm% sloučeniny Tb₃Co_{0,6}Cu_{0,4}H_x. Bylo prokázáno, že aplikace hydrogenované sloučeniny

$\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{H}_x$ účinně zvýší koercivitu Nd-Fe-B magnetů s mírným snížením jejich remanence. Dosažené zvýšení hysterezních vlastností je spojeno jak se zvláštnostmi formování mikrostruktury v důsledku difuze Tb po hranicích zrn, tak i s účinkem Cu a Co na restrukturalizaci hranic zrn, realizovaných během speciálního způsobu tepelného zpracování. Zvýšení koercivity slinutých Nd-Fe-B magnetů po nízkoteplotním tepelném zpracování není pro tyto magnety typické. Ve většině případů koercivita po tepelném zpracování při nízkých teplotách 350 až 450 °C vykazuje pokles.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] COEY, J. Magnetism and magnetic materials. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. ISBN 0521816149.
- [2] SHAW, S. and CONSTANTINIDES, S. Permanent magnets: The demand for rare earths. In *Proceeding of 8th International Rare Earths Conference*. 13-15 November, 2012 Hong Kong.
- [3] Tridelta Magnetsystem: Magnets AlNiCo, [online]. Dortmund, Německo, 2016 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <http://www.tridelta-magnetsysteme.de/en/magnetsalnico.html>
- [4] Permanentní magnety [online] Feromagnet http://www.feromagnet.cz/images/souboty/Permanentni_magnety.pdf
- [5] REICHL, J. a M. VŠETIČKA. Encyklopedie fyziky: Magnetická hystereze. *Encyklopedie fyziky* [online]. [cit. 2019-02-04]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/296-magneticka-hystereze>
- [6] Učební text, Gymnázium, Český krumlov: Magnetické vlastnosti látek [online]. [cit. 2019-02-04]. Dostupné z: http://www.gymck.cz/storage/1328601610_sb_6a_fy_14_magnetick_vlastnosti_ltek_02.pdf
- [7] MUDRUŇKOVÁ, A. Elektrotechnické materiál 1. *Magnetické materiály* [online]. 1. 2016 [cit. 2019-02-03]. ISBN 978-80-88058-90-8. Dostupné z: <https://publi.cz/books/353/07.html>
- [8] DU, Y.S. a C.R. LI. Experimental investigation of the phase diagram of the Fe-Pd-Nd ternary system at 773 K. *Science direct: Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, 15.12.2016, **2016**(688), 987-996 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838816321193#!>
- [9] WALTON, A., Han YI, N.a. ROWSON, et al. The use of hydrogen to separate and recycle neodymium–iron–boron-type magnets from electronic waste. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2015, **104**, 236-241 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.05.033. ISSN 09596526.
- [10] DREBOV, N., A. MARTINEZ-LIMIA, L. KUNZ, A. GOLA, Takashi SHIGEMATSU, Thomas ECKL, Peter GUMBSCH a Christian ELSÄSSER. Ab initio screening methodology applied to the search for new permanent magnetic

- materials. *New Journal of Physics* [online]. 2013, **15**(12), 125023-125046 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1088/1367-2630/15/12/125023. ISSN 13672630.
- [11] LI, X., LIU, S., CAO, X., ZHOU, B., CHEN, L., YAN, A., YAN, G. Coercivity and thermal stability improvement in sintered Nd-Fe-B permanent magnets by intergranular addition of Dy-Mn alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, Vol. 407, pp. 247-251. ISSN 0304-8853.
- [12] GUTFLEISCH, O., M. A. WILLARD, E. BRÜCK, Ch. H. CHEN, S. G. SANKAR a J. P. LIU. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. *Advanced Materials* [online]. 2011, 23(7), 821-842 [cit. 2019-03-12]. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201002180>
- [13] GUTFLEISCH, O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2000, vol. 33 [cit. 25. března 2019]. Dostupné z: <<http://iopscience.iop.org/0022-3727/33/17/201>>.
- [14] COEY, J. Rare-earth iron permanent magnets. New York: Oxford University Press, 1996, 522 p. ISBN 0198517920.
- [15] CHEN, Y., LUO, Y. A series new equipment for NdFeB magnet preparation. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2006, vol. 13, Suppl. 1, pp. 303-311.
- [16] ORMEROD, J. How To Assure Every Rare Earth (or Any) Magnet Meets Your Requirements 100 Percent Of The Time. *Magnet Applications: Total Magnetic Solutions* [online]. 2016, 21.9.2016, **2016** [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://www.magnetapplications.com/news/view/44/>
- [17] SINOMAG, s.r.o. Permanentní magnety: Co je třeba vědět o permanentních magnetech [online]. [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: http://www.sinomag.cz/sinomag.cz/data/sinomag/downloads/Permanentni_magnety.pdf
- [18] KANEKO, Y., KUNIYOSHI, F., ISHIGAKI, N. Proven technologies on highperformance Nd-Fe-B sintered magnets. *Journal of alloys and compounds*, 2006, vol. 408-412, pp. 1344-1349.
- [19] ZHANG, P., T. MA, L. LIANG, X. LIU, X. WANG, J. JIN, Y. ZHANG a M. YAN. Improved corrosion resistance of low rare-earth Nd-Fe-B sintered magnets by Nd₆Co₁₃Cu grain boundary restructuring. *Journal of Magnetism* [online]. 2015, **379**, 186-191 [cit. 2019-03-23]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.12.044. ISSN 03048853.

- [20] LIANG, L., T. MA, P. ZHANG, J. JIN a M. YAN. Coercivity enhancement of NdFeB sintered magnets by low melting point Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5} alloy modification. *Journal of Magnetism* [online]. 2014, **355**, 131-135 [cit. 2019-03-21]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.11.007. ISSN 03048853.
- [21] LIU, X., WANG, X., LIANG, L., ZHANG, P., JIN, J., ZHANG, Y., MA, T., YAN, M. Rapid coercivity increment of Nd-Fe-B sintered magnets by Dy₆₉Ni₃₁ grain boundary restructuring. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, Vol. 370, pp. 76-80. ISSN 0304-8853.
- [22] SEPEHRI-AMIN, H., OHKUBO, T., HONO, K. Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets. *Journal of Applied Physics*, vol. 107, No., pp. 09A745. ISSN 0021-8979.
- [23] PAN, M., ZHANG P., LI, X., GE, H., WU, Q., JIAO, Z., LIU, T. Effect of terbium addition on the coercivity of the sintered NdFeB magnets. *Journal of Rare Earths*, 2010, vol. 28, No. 1, pp. 399-402. ISSN 1002-0721.
- [24] LUKIN, A. A., KOLCHUGINA, N.B., BURKHANOV, G.S., KLYUEVA, N.E., SKOTNICOVA, K. Role of Terbium hydride additions in the formation of microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Pr-Dy-Fe-B magnets. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2013, vol. 4, No. 3, in press. ISSN 2075-1133.
- [25] NI, J., MA, T., YAN, M. Changes of microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets by doping Al-Cu. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, vol. 323, pp. 2549–2553. ISSN 0304-8853.
- [26] VODÁREK, V., ŠEDIVÝ, P., HÝBLOVÁ, R. Metody studia struktury: učební text. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2559-5
- [27] S. Nishio, S. Sugimoto, R. Goto, M. Matsuura, and N. Tezuka, Effect of Cu Addition on the Phase Equilibria in Nd-Fe-B Sintered Magnets. *Mater. Trans.* 2008 (50) 723-726.
- [28] NISHIO, S, R GOTO, M MATSUURA, N TEZUKA a S SUGIMOTO. Wettability between Nd₂Fe₁₄B and Nd-Rich Phase in Nd-Fe-B Alloy System. *Metals*. Japan, 2008 (72), 1010-1014.
- [29] GOTO, Ryota, Shota NISHIO, Masashi MATSUURA, Nobuki TEZUKA a Satoshi SUGIMOTO. Wettability and Interfacial Microstructure Between Nd₂Fe₁₄B and Nd-Rich Phases in Nd-Fe-B Alloys. *IEEE Transactions on Magnetism* [online].

- 2008, **44**(11), 4232-4235 [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1109/TMAG.2008.2001544. ISSN 00189464.
- [30] CUI, g., M. YAN, T.y. MA a L.q. YU. Effects of Cu nanopowders addition on magnetic properties and corrosion resistance of sintered Nd–Fe–B magnets. *Physica B* [online]. 2008, **403**(23/24), 4182-4185 [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1016/j.physb.2008.09.002. ISSN 09214526.
- [31] LIU, Y, J. LIANG, Y. ch. HE, et al. The effect of CuAl addition on the magnetic property, thermal stability and corrosion resistance of the sintered NdFeB magnets. *AIP Advances* [online]. 2018, **8**(5), N.PAG [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1063/1.5008766. ISSN 21583226.
- [32] KIM, Tae-hoon, Seong-rae LEE, Hyo-jun KIM, Min-woo LEE a Tae-suk JANG. Optimization of the post-sintering annealing condition for the high Cu content Nd-Fe-B sintered magnet. *Journal of Applied Physics* [online]. 2014, **115**(17), 17A770-1 [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1063/1.4869157. ISSN 00218979.
- [33] LEE, S, J KWON, H.R. CHA, K.M KIM, H.W KWON a J LEE. Enhancement of coercivity in sintered Nd-Fe-B magnets by grain-boundary diffusion of electrodeposited Cu-Nd alloys. *Metals and Materials International*. 2016, (22), 340-344.
- [34] PAN, M, H PENGYUE, Z ZHU, J JIAO a Z ZHAO. Effects of Cobalt Addition on the Coercivity of Sintered NdFeB Magnets Prepared by HD Method. *Science Direct*. 2010, (28), 247-251.
- [35] LEE, M.-w., T.-s. JANG, K.-h. BAE, S.-r. LEE a H.-j. KIM. MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF NdFeB SINTERED MAGNETS DIFFUSION-TREATED WITH Cu/Al MIXED DyCo ALLOY-POWDER. *Archives of Metallurgy* [online]. 2017, **62**(2), 1263-1266 [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1515/amm-2017-0189. ISSN 17333490.

